

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P 9 9 - 2 7	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式 (P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 2 6 5 8	国際出願日 (日.月.年) 2 0 . 0 5 . 9 9	優先日 (日.月.年) 2 0 . 0 5 . 9 8
出願人 (氏名又は名称) 大阪瓦斯株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (P C T 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/58, H01M2/16, H01M10/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/58, H01M2/16, H01M10/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	J P, 11-54155, A (株式会社日立製作所), 26. 2月. 1999 (26. 02. 99), 請求項1-5, 実施例4, 第3 図、第4図 (ファミリーなし)	1-26
P, A	J P, 10-261440, A (株式会社日立製作所), 29. 9 月. 1998 (29. 09. 98), 請求項1-10, 実施例1 (ファミリーなし)	1-26
A	J P, 9-161763, A (ソニー株式会社), 20. 6月. 1 997 (20. 06. 97), 実施例1-4 (ファミリーなし)	1-26
A	J P, 7-134987, A (株式会社リコー), 23. 5月. 1	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 09. 99

国際調査報告の発送日

21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	995 (23.05.95), 第3図, 第4図 (ファミリーなし)	
A	J P, 9-17418, A (シャープ株式会社), 17. 1月. 1997 (17.01.97), 請求項1-13 & EP, 740356, A1 & US, 5723232, A & US, 5879417, A	1-26
A	J P, 6-295744, A (旭化成工業株式会社), 21. 10月. 1994 (21.10.94), 請求項1, 2 (ファミリーなし)	3-8
X A	J P, 8-287897, A (ダブリュ・アール・グレイス・アンド・カンパニー・コネティカット), 1. 11月. 1996 (01.11.96), 請求項1-23 & EP, 201875, A & AU, 8656764, A & BR, 8602159, A & US, 4650730, A & CA, 1266504, A & KR, 9203758, B1	11 12-26
X A	J P, 63-202859, A (松下電器産業株式会社), 22. 8月. 1988 (22.08.88), 請求項1 (ファミリーなし)	11, 14, 15, 17-19 12, 13, 16, 20-26
X A	J P, 63-202853, A (富士電気化学株式会社), 22. 8月. 1988 (22.08.88), 請求項1-4 (ファミリーなし)	11, 14, 15, 17-19 12, 13, 16, 20-26
X	J P, 7-226232, A (ソニー株式会社), 22. 8月. 1995 (22.08.95), 請求項1-5, 実施例, 第2図 (ファミリーなし)	11, 27-30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

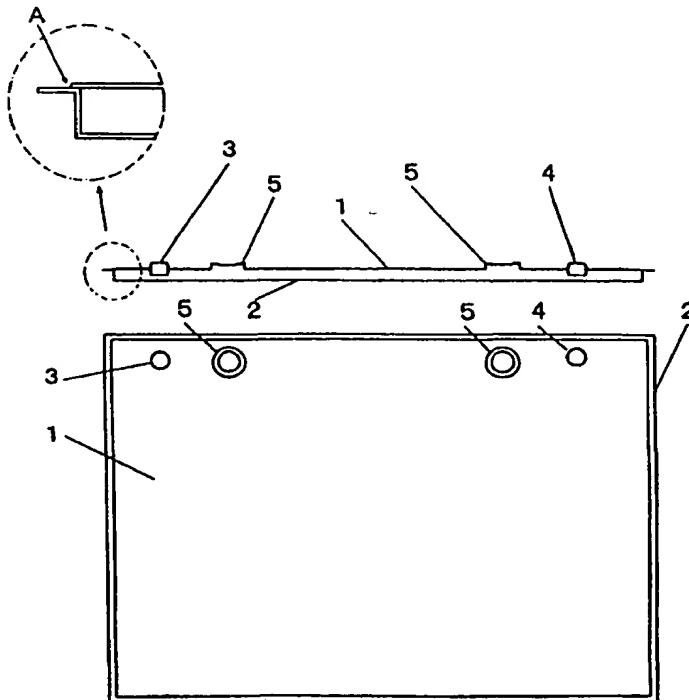
(51) 国際特許分類6 H01M 10/40, 4/02, 4/58, 2/16, 10/42	A1	(11) 国際公開番号 WO99/60652 (43) 国際公開日 1999年11月25日(25.11.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02658 (22) 国際出願日 1999年5月20日(20.05.99) <i>20 May 00/30 mo</i> (30) 優先権データ 特願平10/138347/ 1998年5月20日(20.05.98) 特願平10/165373/ 1998年6月12日(12.06.98) 特願平10/369928/ 1998年12月25日(25.12.98) 特願平10/369936/ 1998年12月25日(25.12.98) 特願平10/369969/ 1998年12月25日(25.12.98) 特願平10/369986/ 1998年12月25日(25.12.98) 特願平10/373667/ 1998年12月28日(28.12.98) 特願平11/65072/ 1999年3月11日(11.03.99) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 矢田 静邦(YATA, Shizukuni)[JP/JP] 木下 肇(KINOSHITA, Hajime)[JP/JP] 加藤 史朗(KATO, Shiro)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 株式会社 関西新技術研究所内 Osaka, (JP)		菊田 治夫(KIKUTA, Haruo)[JP/JP] 田尻 博幸(TAJIRI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。

(54)Title: NONAQUEOUS SECONDARY CELL AND METHOD FOR CONTROLLING THE SAME

(54)発明の名称 非水系二次電池及びその制御方法

(57) Abstract

A secondary cell provided with a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte containing a lithium salt is characterized in that the energy capacity is 30 wh or more, the volume energy density is 180 wh/l or more, and the shape is flat. The secondary cell is preferable to, especially, an electric power storage system, and has an excellent heat-dissipating ability and a high safety. A method for controlling such a secondary cell is also disclosed.



(57)要約

正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた二次電池において、エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上であり、扁平形状を有することを特徴とし、放熱特性の優れた安全性の高い特に蓄電システム用に好適な非水系二次電池及びその制御方法を提供できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

非水系二次電池及びその制御方法

技術分野

本発明は非水系二次電池及びその制御方法、詳しくは蓄電システム用として好適な非水系二次電池及びその制御方法に関する。

背景技術

近年、省資源を目指したエネルギーの有効利用及び地球環境問題の観点から、深夜電力貯蔵及び太陽光発電の電力貯蔵を目的とした家庭用分散型蓄電システム、電気自動車のための蓄電システム等が注目を集めている。例えば、特開平6-86463号公報には、エネルギー需要者に最適条件でエネルギーを供給できるシステムとして、発電所から供給される電気、ガスコージェネレーション、燃料電池、蓄電池等を組み合わせたトータルシステムが提案されている。このような蓄電システムに用いられる二次電池は、エネルギー容量が10Wh以下の携帯機器用小型二次電池と異なり、容量が大きい大型のものが必要とされる。このため、上記の蓄電システムでは、複数の二次電池を直列に積層し、電圧が例えば50～400Vの組電池として用いるのが常であり、ほとんどの場合、鉛電池を用いていた。

一方、携帯機器用小型二次電池の分野では、小型及び高容量のニーズに応えるべく、新型電池としてニッケル水素電池、リチウム二次電池の開発が進展し、180Wh/l以上の体積エネルギー密度を有する電池が市販されている。特に、リチウムイオン電池は、350Wh/lを超える体積エネルギー密度の可能性を有すること、及び、安全性、サイクル特性等の信頼性が金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池に比べ優れることから、その市場を飛躍的に延ばしている。

これを受け、蓄電システム用大型電池の分野においても、高エネルギー密度電池の候補として、リチウムイオン電池をターゲットとし、リチウム電池電力貯蔵

技術研究組合（LIBES）等で精力的に開発が進められている。

これら大型リチウムイオン電池のエネルギー容量は、100Whから400Wh程度であり、体積エネルギー密度は、200～300Wh/lと携帯機器用小型二次電池並のレベルに達している。その形状は、直径50mm～70mm、長さ250mm～450mmの円筒型、厚さ35mm～50mmの角形又は長円角形等の扁平角柱形が代表的なものである。

また、薄型のリチウム二次電池については、薄型の外装に、例えば、金属とプラスチックをラミネートしたフィルムを用いた厚さ1mm以下のフィルム電池（特開平5-159757号公報、特開平7-57788号公報等）、厚さ2mm～15mm程度の小型角型電池（特開平8-195204号公報、特開平8-138727号公報、特開平9-213286号公報等）が知られている。これらのリチウム二次電池は、いずれも、その目的が携帯機器の小型化及び薄型化に対応するものであり、例えば携帯用パソコンの底面に収納できる厚さ数mmでJIS A4サイズ程度の面積を有する薄型電池も開示されているが（特開平5-283105号公報）、エネルギー容量が10Wh以下であるため、蓄電システム用二次電池としては容量が小さ過ぎる。

一方、特開昭57-208079号公報および特開昭63-24555号公報は、可とう性に優れ、充放電サイクルの繰返しに伴う苔状のリチウムが析出する恐れのないリチウム二次電池用負極材料として、黒鉛の使用を提案している。黒鉛は、独特の層構造を有しており、層間化合物を形成するという性質を有するので、この性質を利用した二次電池用電極材料として、実用化されている。また、結晶性の低い炭素材料、例えば、特開昭63-24555号公報には炭化水素を気相で熱分解して得られる乱層構造と選択的配向性とを有する種々の炭素材料が電解液の分解が少ない材料として提案されている。

これらの負極材料においては、各々一長一短があり、黒鉛を頂点とする結晶性の高い炭素材料を負極材料として使用する場合には、理論的にはリチウムイオンの放出に伴う電位の変化が小さくなり、電池として利用できる容量が大きくなることがわかっている。しかしながら、炭素材料の結晶性が高くなるとともに、電解液の分解によると思われる充電効率の低下が生じ、さらに充放電の繰返しに伴う結晶の面間隔の膨張／収縮により、炭素材料が破壊されるに至る。

また、結晶性の低い炭素材料を負極材料として使用する場合には、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が大きくなるので、電池として利用出来る容量が小さくなり、高容量の電池の作製が困難である。

特開平4-368778号公報は、結晶性の高い炭素粒子に結晶性の低い炭素を被覆した二重構造を形成させることにより、充放電の繰り返しによる炭素材料の破壊を防止できることを示している。この方法で調製した炭素材料を活物質として用いる場合には、理論的には、電解液の分解を防止して、電位の平滑性に優れた高容量の電極を得ることができる。しかしながら、この二重構造活物質粒子を用いて実用電極の作成を試みた場合、例えば円筒型電池用として、銅箔上に活物質を塗布して厚み50～500 μm の電極を作製しようとしたところ、電極密度が上がりにくいと、電極体積当たりの容量は、増加しなかった。より具体的には、電極密度を高くすることが困難であり、仮に、加圧圧縮により電極密度を1.20 g/cm^3 以上にしようとする、二重構造活物質粒子が破壊されるため、結局負極の体積容量が、例えば、400 mAh/cm^3 以上の高容量は得られなくなる。

蓄電システム用の大型リチウム二次電池（エネルギー容量30Wh以上）においては、高エネルギー密度が得られるものの、その電池設計が携帯機器用小型電池の延長にあることから、直径又は厚さが携帯機器用小型電池の3倍以上の円筒型、角型等の電池形状とされる。この場合には、充放電時の電池の内部抵抗によるジュール発熱、或いはリチウムイオンの出入りによって活物質のエントロピーが変化することによる電池の内部発熱により、電池内部に熱が蓄積されやすい。このため、電池内部の温度と電池表面付近の温度差が大きく、これに伴って内部抵抗が異なる。その結果、充電量、電圧のバラツキを生じ易い。また、この種の電池は複数個を組電池にして用いるため、システム内での電池の設置位置によっても蓄熱されやすさが異なって各電池間のバラツキが生じ、組電池全体の正確な制御が困難になる。更には、高率充放電時等に放熱が不十分な為、電池温度が上昇し、電池にとって好ましくない状態におかれることから、電解液の分解等による寿命の低下、更には電池の熱暴走の誘起など信頼性、特に、安全性に問題が残されていた。

この問題を解決するため、電気自動車用の蓄電システムでは、冷却ファンを用

いた空冷、ペルチェ素子を用いた冷却法（特開平 8-148189 号公報）、電池内部に潜熱蓄熱材を充填する方法（特開平 9-219213 号公報）が開示されているが、いずれも外部からの冷却であり、本質的な解決法であるとは言えない。

また、高容量な電池を得るためには、負極に用いる黒鉛系粒子の利用率をできるだけ高く設定する事が望ましいが、利用率を向上するとリチウム金属の負極板上への電析、150℃付近でおこる電解液の反応による発熱が大きくなり、特に大型電池の場合、さらに高容量の負極が電池のエネルギー密度向上、及び、安全性の観点から希求されている。

また上記のリチウム電池用セパレータとしては、民生用リチウムイオン二次電池に用いられるポリプロピレン、ポリエチレン等の微孔膜と呼ばれる厚さ 0.02 mm~0.05 mm のセパレータが代表的であり、一部では上記材料の不織布を用いようとする試みもある。

扁平形状の電池の場合、電池の厚みを薄くするに従い、電池表裏面積は大きくなり、電池内に収納される電極面を押さえ込む力が弱くなる。特に、蓄電システムに用いられる大型リチウム二次電池（エネルギー容量 30 Wh 以上）においては、その傾向が強く、例えば、100 Wh 級の厚さ 6 mm のリチウムイオン電池の場合、電池表裏面の大きさは、600 cm²（片面）と非常に大きい。

従って、電極面を押さえ込む力が弱い扁平形状の電池に上記のセパレータを用いた場合、充放電の繰り返しによるサイクル劣化が大きいという問題が残されていた。

また一般的な電池の内部構造としては、正極及び負極と、それらを隔離するセパレータとが重ねられるが、リチウムイオン電池の場合、LiCoO₂等の金属酸化物よりなる正極と、黒鉛等のリチウムをドーブ、脱ドーブ可能な炭素材料よりなる負極と、ポリプロピレン、ポリエチレン等の微孔膜と呼ばれる厚さ 0.02~0.05 mm のセパレータとでは、寸法がそれぞれ相違する。たとえば、正極と負極とは、負極の方を正極に比べてやや大き目にし、負極へのリチウム金属の電析を防止するとともに、電池組立時、正負極の対向が少々ずれても、製品ばらつきがないように設計される。また、セパレータにおいても正負極より大きく設計されており、短絡を防止するための工夫がなされている。

円筒型電池の場合、上述のサイズの異なる、正極、負極、セパレータの位置決めは、券回機において容易に工夫できるが、角型電池及び箱型電池において電極を積層する場合、位置決めが難しく、楕円上に券回した電極ユニットを押しつぶす、又は、電極を袋状のセパレータに挿入し、積層するなど工夫がなされているが、簡便で、かつ、充填率の高い積層方法が望まれている。

特に、扁平形状の電池の場合、券回した電極ユニットを押しつぶす方法では、押しつぶされた曲率の高い電極部における集電体からの電極活物質層の剥離により短絡したり、また、袋状のセパレータを用いる場合、電極面積が大きく、十分な押えが得られないことから、組立時のセパレータのしわ等によりセパレータと電極層との間に隙間が生じ易く、電池の内部抵抗が大きくなり易い。さらには、セパレータの綴じ代部分が大きく、電極の充填率が小さくなり、電池の容量設計に影響を与える。上述の点から、特に大型電池、さらには、扁平形状をした大型電池に適した、位置決めが容易で、かつ、短絡等が生じにくく、充填効率の良い積層法は見出されていない。

蓄電システム用二次電池の制御方法としては、鉛電池、ニッケル-カドミウム電池等の水系の二次電池は、単セルを複数個直列にしてモジュールを構成し、複数のモジュールを直列にして1つの組電池を構成することが多い。この場合、充放電等の動作制御は、モジュール単位で行われるのが一般的であり、モジュールの電圧、温度、電流、抵抗等を測定して、電池の充電状態、放電状態、劣化レベルを判定し、その結果に基づき充放電を制御している場合が多い。

一方、リチウムイオン電池では、民生用小型二次電池においても、直列モジュール（単セル2個以上の直列）において、単セル単位で制御する考えが一般的である。この理由としては、リチウムイオン電池が過充電、過放電に大きな弱点を有しており、例えば、数10mV程度の過充電状態になるだけで、セルの安全性が確保できないこと、過充電、過放電はサイクル寿命を致命的に低下させることが挙げられる。

蓄電システム用リチウムイオン電池においても、特開平8-182212号公報、特開平9-28042号公報等に記載されているように、単セル単位で制御を行なっている。単セル制御は現在提案されている電池制御法の中で最も進んだ技術であり、一部の水系電池を用いた蓄電システム用電池においても取り入れられている。

蓄電システム用の大型二次電池（エネルギー容量30Wh以上）においては、その単セルあたりの容量、体積、電極面積は携帯機器用小型電池の10倍以上であり、小型二次電池ではさほど大きな問題でなかった単セル内での動作特性のばらつきも、無視することができないレベルに達する。特に、大型リチウム二次電池においては、単セル内での動作特性のばらつきは大きく、小型リチウムイオン電池の単セル間の動作特性のばらつき同様、安全性、信頼性に大きな影響を及ぼす。

具体的には、単セル内での電極の劣化度合、電極に掛かる接触圧、集電体上の電流等、単セル内において考慮すべきばらつきは多い。また、上述の円筒型、角型等の電池形状の場合（厚さ又は直径が携帯機器用小型電池の3倍以上のもの）、充放電時の電池の内部抵抗によるジュール発熱、或いはリチウムの出入りによる活物質のエントロピー変化による電池の内部発熱により、電池内部に熱が蓄積されやすい。このため、電池内部の温度と電池表面付近での温度差が大きく、温度依存性を示す内部抵抗が異なり、単セル内での充電量、電圧のばらつきを生じ易い。

しかしながら、この種の大型リチウム二次電池技術は、基本的には、小型リチウムイオン二次電池の延長にあることから、単セル内でのばらつきを考慮した電池設計、充放電制御等についての、試みはなされていない。また、モジュール制御が一般的である鉛電池、ニッケル-カドミウム二次電池、ニッケル-水素二次電池等の水系二次電池においても、同様の試みはなされていない。

発明の開示

本発明の主たる目的は、30Wh以上の大容量且つ180Wh/l以上の体積エネルギー密度を有し、高容量かつ放熱特性の優れた安全性の高い非水系二次電池を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、サイクル特性に優れた扁平形状の非水系二次電池を提供することにある。

本発明の更に他の1つの目的は、積層が容易であり、電池組立時の短絡が生じにくい扁平形状の非水系二次電池を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、安全性、サイクル特性等の信頼性に優れた蓄電システム用二次電池及びその制御方法を提供することにある。

本発明のその他の特徴は、以下の記載により明らかにする。

本発明は上記目的を達成するため、正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた扁平形状の非水系二次電池であって、エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上の二次電池を提供するものである。該二次電池は、厚さ12mm未満の扁平形状であるのが望ましい。

本発明に於いて、正極活性物質及び負極活性物質等は特に制限はないが、負極として次の構成のA、B、C型負極を適用することが好ましく、特に、正極活性物質としてリチウム複合マンガン酸化物等のようなマンガン酸化物を使用する場合には、以下に述べるようにこれらの負極による効果が大きい。

(A型負極)

平均粒子径1～50 μm の黒鉛材料を活性物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電体として使用して形成されており、気孔率20～35%、電極密度1.40～1.70 g/cm^3 、電極容量400 mAh/cm^3 以上の負極。

(B型負極)

X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が0.34nm以下である黒鉛系粒子の表面が、面間隔が0.34nm以上の非晶質炭素層で被覆されている二重構造黒鉛粒子を活性物質粒子として使用した負極。

(C型負極)

人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および/または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活性物質粒子として使用した負極。

本発明に於いて、二次電池がセパレータを備えている場合には、次の構成のA型又はB型セパレータ又は電極ユニットの位置決め可能なセパレータを適用することが好ましい。

(A型セパレータ)

2.5 kg/cm^2 の圧力をセパレータの厚み方向に作用させたとき、セパレータの厚みAが、0.02mm以上0.15mm以下であり、且つ、セパレータの空隙率が40%以上であり、

圧力 (kg/cm^2) をセパレータの厚み方向に作用させたときの圧力 (kg/cm^2) に対するセパレータの厚み (mm) の変化率の絶対値を B ($\text{mm}/(\text{kg}/\text{cm}^2)$) としたとき、 $B/A=1$ となる圧力 F が、 $0.05 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下であるセパレータ。

(B型セパレータ)

セパレータは、第1のセパレータと、前記第1のセパレータと異なる第2のセパレータとを備え、

前記第1のセパレータは、 $2.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力をセパレータの厚み方向に作用させたとき、前記第1のセパレータの厚み A が、 0.02 mm 以上 0.15 mm 以下であり、且つ、前記第1のセパレータの空隙率が 40% 以上であり、さらに、圧力 (kg/cm^2) を前記第1のセパレータの厚み方向に作用させたときの圧力 (kg/cm^2) に対する前記第1のセパレータの厚み (mm) の変化率の絶対値を B ($\text{mm}/(\text{kg}/\text{cm}^2)$) としたとき、 $B/A=1$ となる圧力 F が、 $0.05 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下であり、

前記第2のセパレータは、厚さが 0.05 mm 以下であり、孔径が $5 \mu\text{m}$ 以下であり、空隙率が 25% 以上である微孔膜であるセパレータ。

(電極ユニットの位置決め可能なセパレータ)

正極及び／又は負極と接着されているセパレータ。

本発明の前記目的はまた、正極、負極及び電解質を備えた二次電池に対し、該電池の異なる複数箇所の動作特性の測定を行ない、その測定結果に応じて、該電池の動作制御を行なうことを特徴とする二次電池の動作制御方法により達成される。

本発明の前記目的はまた、蓄電システム用二次電池であって、電池容器上に設けられた充放電のための正負電極端子と、電池内部の動作特性を検知するために電池の異なる箇所から電池容器外に延びた動作特性測定用端子とを備えたことを特徴とする二次電池により達成される。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の一実施の形態の蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図である。

図 2 は図 1 に示す電池の内部に収納される電極積層体の構成を示す側面図である。

図 3 は従来の小型角型電池の製造方法の説明図である。

図 4 は図 1 に示す底容器の製造方法の一例の説明図である。

図 5 は本発明の非水系二次電池の電池ケースの製造方法の他の一例の説明図である。

図 6 は本発明の非水系二次電池の実施例に用いた電極の説明図である。

図 7 は A 型セパレータの厚み方向に圧力をかけながらセパレータの厚みを測定した結果を示す図である。

図 8 は B 型セパレータの一例の側面図及び斜視図である。

図 9 は B 型セパレータの他の一例の側面図及び斜視図を示す図である。

図 10 は C 型セパレータを含む電極積層体の構成を示す側面図である。

図 11 は C 型セパレータを含む電極ユニットの側面図である。

図 12 は C 型セパレータを含む電極ユニットの説明図である。

図 13 は本発明制御方法に適用される二次電池の 1 例の斜視図である。

図 14 は同二次電池の制御系の 1 例のブロック図である。

図 15 は同二次電池の電極の 1 例の正面図 (a) 及び平面図 (b) である。

図 16 は図 15 に示す電極を収容した二次電池の正面図 (a) 及び平面図 (b) である。

図 17 は図 16 に示す二次電池内の電極積層体の拡大正面図である。

図 18 は上記二次電池の電極の他の例の正面図 (a) 及び平面図 (b) である。

図 19 は 図 18 に示す電極を用いた電極積層体の拡大正面図である。

図 20 は図 18 に示す電極を収容した二次電池の平面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施の形態の非水系二次電池について図面を参照しながら説明する。図 1 は、本発明の一実施の形態の扁平な矩形（ノート型）の蓄電システム

ム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示し、図2は、図1に示す電池の内部に収納される電極積層体の構成を示す側面図である。

図1及び図2に示すように、本実施の形態の非水系二次電池は、上蓋1及び底容器2からなる電池ケース（電池容器）と、該電池ケースの中に収納されている複数の正極101a、負極101b、101c、及びセパレータ104からなる電極積層体とを備えている。本実施の形態のような扁平型非水系二次電池の場合、正極101a、負極101b（又は積層体の両外側に配置された負極101c）は、例えば、図2に示すように、セパレータ104を介して交互に配置されて積層されるが、本発明は、この配置に特に限定されず、積層数等は、必要とされる容量等に応じて種々の変更が可能である。

各正極101aの正極集電体は、正極タブ103aを介して正極端子3に電氣的に接続され、同様に、各負極101b、101cの負極集電体は、負極タブ103bを介して負極端子4に電氣的に接続されている。正極端子3及び負極端子4は、電池ケースすなわち上蓋1と絶縁された状態で取り付けられている。上蓋1及び底容器2は、図1中の拡大図に示したA点で全周を溶接されている。上蓋1には、電池内部の内圧が上昇したときに解放するための安全弁5が設けられている。図1及び図2に示す非水系二次電池の形状は、例えば縦300mm×横210mm×厚さ6mmであり、正極101aに LiMn_2O_4 、負極101b、101cに以下に説明する黒鉛材料を用いるリチウム二次電池の場合、例えば、80～100Wh程度のエネルギー容量を有し、蓄電システムに用いることができる。

上記のように構成された非水系二次電池は、家庭用蓄電システム（夜間電力貯蔵、コージェネレーション、太陽光発電等）、電気自動車等の蓄電システム等に用いることができ、大容量且つ高エネルギー密度を有することができる。この場合、エネルギー容量は、好ましくは30Wh以上、より好ましくは50Wh以上であり、且つエネルギー密度は、好ましくは180Wh/l以上、より好ましくは200Wh/lである。エネルギー容量が30Wh未満の場合、或いは、体積エネルギー密度が180Wh/l未満の場合は、蓄電システムに用いるには容量が小さく、十分なシステム容量を得るために電池の直並列数を増やす必要があること、また、コンパクトな設計が困難となることから蓄電システム用としては好ましく

ない。

また、本実施の形態の扁平形状の非水系二次電池の厚さは、好ましくは12mm未満、より好ましくは10mm未満、さらに好ましくは8mm未満である。厚さの下限については電極の充填率、電池サイズ（薄くなれば同容量を得るためには面積が大きくなる）を考慮した場合、2mm以上が実用的である。電池の厚さが12mm以上になると、電池内部の発熱を十分に外部に放熱することが難しくなること、或いは電池内部と電池表面付近での温度差が大きくなり、内部抵抗が異なる結果、電池内での充電量、電圧のバラツキが大きくなる。なお、具体的な厚さは、電池容量、エネルギー密度に応じて適宜決定されるが、期待する放熱特性が得られる最大厚さで設計するのが、好ましい。

また、本実施の形態の非水系二次電池の形状としては、例えば、扁平形状の表裏面が角形、円形、長円形等の種々の形状とすることができ、角形の場合は、一般に矩形であるが、三角形、六角形等の多角形とすることもできる。さらに、肉厚の薄い円筒等の筒形にすることもできる。筒形の場合は、筒の肉厚がここでいう厚さとなる。また、製造の容易性の観点から、電池の扁平形状の表裏面が矩形であり、図1に示すようなノート型の形状が好ましい。

次に、上記の上蓋1及び底容器2からなる電池ケースの製造方法の一例として、ノート型形状の電池ケースの製造方法について説明する。一般に角形の電池は、民生用小型電池では、50mm角、厚さ6mm程度のものであり、図3に示すように、厚板の深絞りで製造される底容器21（負極端子を兼ねる）と、安全弁、正極端子を設置した上蓋22をレーザー溶接することにより製造されている。

しかしながら、図1に示すようなノート型電池の場合、小型二次電池と同様の方法で製造することは難しく、電池ケースの底容器2は、図4に示す形状の薄板を破線L1に沿って内側に曲げ、さらに一点鎖線L2に沿って外側に曲げ、その後Aで示される角部を溶接したり、又は、薄板の絞り加工（非常に浅い絞り加工）で製造し、端子及び安全弁が設置された上蓋1を図1の様に溶接することにより得られる。また、薄板を図5の様に折曲げ、A部を溶接した構造体13に横蓋11、12を溶接することでも製造できる。

上記薄板等の電池ケースに用いられる材質は、電池の用途、形状により適宜選択され、特に限定されるものではなく、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム等が一

般的であり、実用的である。また、電池ケースの厚さも電池の用途、形状或いは電池ケースの材質により適宜決定され、特に限定されるものではない。好ましくは、その電池表面積の80%以上の部分の厚さ（電池ケースを構成する一番面積が広い部分の厚さ）が0.2mm以上である。上記厚さが0.2mm未満では、電池の製造に必要な強度が得られないことから望ましくなく、この観点から、より好ましくは0.3mm以上である。また、同部分の厚さは、1mm以下であることが望ましい。この厚さが1mmを超えると、電池の内容積が減少し十分な容量が得られないこと、或いは、重量が重くなることから望ましくなく、この観点からより好ましくは0.7mm以下である。

上記のように、非水系二次電池の厚さを12mm未満に設計することにより、例えば、該電池が30Wh以上の大容量且つ180Wh/lの高エネルギー密度を有する場合、高率充放電時等においても、電池温度の上昇が小さく、優れた放熱特性を有することができる。従って、内部発熱による電池の蓄熱が低減され、結果として電池の熱暴走も抑止することが可能となり信頼性、安全性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

本発明の非水系二次電池の正極活物質としては、リチウム系の正極材料であれば、特に限定されず、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物、リチウム複合マンガン酸化物、或いはこれらの混合物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系等を用いることができ、高電圧、高容量の電池が得られることから、好ましい。また、安全性を重視する場合、熱分解温度が高いマンガン酸化物が好ましい。このマンガン酸化物としては LiMn_2O_4 に代表されるリチウム複合マンガン酸化物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系、さらにはリチウム、酸素等を量論比よりも過剰にした LiMn_2O_4 が挙げられる。

本発明の非水系二次電池の負極活物質としては、リチウム系の負極材料であれば、特に限定されず、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料であることが、安全性、サイクル寿命などの信頼性が向上し好ましい。リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料としては、公知のリチウムイオン電池の負極材として使用されている黒鉛系物質、炭素系物質、錫酸化物系、ケイ素酸化物系等の金属酸化物、或いはポリアセン系有機半導体に代表される導電性高分子等が挙げられる。特に、

安全性の観点から、150℃前後の発熱が小さいポリアセン系物質又はこれを含んだ材料が望ましい。

本発明の非水系二次電池の電解質としては、公知のリチウム塩を含む非水系電解質を使用することができ、正極材料、負極材料、充電電圧等の使用条件により適宜決定され、より具体的には LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等のリチウム塩を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、或いはこれら2種以上の混合溶媒等の有機溶媒に溶解したもの等が例示される。又ゲル状或いは固体の電解質も用いることができる。

電解液の濃度は特に限定されるものではないが一般的に0.5mol/lから2mol/lが実用的である。また、該電解液は当然のことながら水分が100ppm以下のものを用いることが好ましい。

なお、本明細書で使用する非水系電解質とは、非水系電解液、有機電解液を含む概念を意味するものであり、また、ゲル状又は固体の電解質も含む概念を意味するものである。

以下、本発明に係る二次電池（エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上であり、厚さ12mm未満の扁平形状である非水系二次電池）の実施例を示し、さらに具体的に説明する。

【実施例1-1】

以下のようにして、本発明の実施例に係る二次電池を作成した。

(1) スピネル型 LiMn_2O_4 （セイミケミカル製、品番M063）100重量部、アセチレンブラック10重量部、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）5重量部をNメチルピロリドン（NMP）100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ20 μm のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い正極を得た。図5は電極の説明図である。本実施例において電極（101）塗布面積（ $W1 \times W2$ ）は268 \times 178 mm^2 であり、20 μm のアルミ箔（102）の両面に120 μm の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ1は260 μm となっている。また、集電体のW2側の片側部分1cmは電極が塗布されておらず、タブ103（厚さ0.1mm、幅6mmのアルミ）が溶接されている。

(2) 黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ（MCMB、大阪ガスケミカル製、品番

6 28) 100重量部、PVdF10重量部をNMP90重量部と混合し負極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い負極を得た。形状は前述の正極と同様であるので、図5を用いて説明する。本実施例において電極(101)塗布面積($W1 \times W2$)は $270 \times 180\text{mm}^2$ であり、 $14\mu\text{m}$ の銅箔(102)の両面に $80\mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ1は $174\mu\text{m}$ となっている。また、集電体はW2側の片側部分1cmは電極が塗布されておらず、タブ103(厚さ0.1mm、幅6mmのニッケル)が溶接されている。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $94\mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は(3)項の電極積層体において外側に配置される(図6中101c)。

(3) 上記(1)項で得られた正極10枚、負極11枚(内片面2枚)を図6に示すようにセパレータ104(東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン)を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。

(4) 電池底容器(図1中2)は図3に示す形の厚さ0.5mmのSUS304製薄板を線L1で内側に線L2で外側に曲げ、その後角部Aをアーク溶接して作成した。また、電池ケース上蓋(図1中1)も厚さ0.5mmのSUS304製薄板で作成した。該上蓋には、SUS304製端子3、4($6\text{mm}\phi$)及び安全弁用穴($8\text{mm}\phi$)を取り付けてあり、端子3、4はポリプロピレン製パッキンで上蓋1と絶縁されている。

(5) 上記(3)項で作成した電極積層体の各正極端子103aを端子3に、各負極端子103bを端子4に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を電池底容器2に配置し、絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に 1mol/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を注液した、厚さ0.1mmのアルミ箔を用い蓋を閉めた。

(6) 作成した電池のサイズは $300 \times 210\text{mm}^2$ で厚さ6mmである。電池は3Aの電流で4.3Vまで充電し、その後4.3Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を18時間行った。続いて、30Aの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は26Ahであり、エネルギー容量は91Whであり、体積エネルギー密度は 240Wh/l であった。

(7) この電池を 20°C の恒温室中、上記(6)項に記載の方法で充電し、放電したところ、放電終了時電池温度の上昇はほとんど観測されなかった。

【比較例 1 - 1】

(1) 電極サイズ、電極積層枚数、電池サイズを以下に示すように変更する以外は実施例と同様にして電池を作成して組み立てた。表1中電極サイズは負極のサイズであり、正極サイズは負極サイズより各辺2mm小さく、また、積層枚数は正極の数を表わし負極の数は実施例 1 - 1 で説明したように正極の枚数より1枚多く、内2枚は片面塗布電極である。

実施例 (6) 項と同様の方法でエネルギー容量を測定した。また、実施例 (7) 項と同様の方法で放電し、電池表面温度を測定したところ、放電途中で、温度が大きく上昇したので、安全の為放電を停止した。

電極サイズ(W1×W2)	110×170 (mm)
積層枚数	26 (枚)
電池サイズ	140×200×14 (mm)
エネルギー量	85 (Wh)
エネルギー密度	217 (Wh/l)

電池のエネルギー容量が約90Whの実施例電池においても電池厚さが12mm未満場合は電池表面温度の上昇がほとんどないのに対して、14mmの比較例電池の場合、大きな表面温度の上昇を示した。このことから、本発明に係る有機電解質電池は、急速に放電をしても電池の温度上昇が小さく、安全性が高いことが明らかである。

〔本発明に係る二次電池に用いられる好ましい負極〕

一般的に非水素二次電池におけるリチウム複合マンガン酸化物は、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物に比べ、正極に用いた場合に安全性が高い電池が得られるという報告があり (Like Xie et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 393 1995, p285-304)、大型電池に適する正極材料である。これら正極材料は、密度、容量がリチウム複合コバルト酸化物及びリチウム複合ニッケル酸化物に比べ低いことから、高容量な電池を得るためには、以下に説明するA, B, C型負極を用いることが好適であり、さらに、安全性向上も期待できる。

(A型負極)

負極101b、101cに負極活物質として使用する好適な黒鉛材料は、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が通常0.34nm以下、より好ましくは0.3354~0.3380nm程度、さらに好ましくは0.3354nm~0.3360nm程度である。この値が0.34nmを超える場合には、結晶性が低くなるので、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が大きくなり、電池として利用できる有効容量が小さくなる。

上記の黒鉛材料の製造原料としては、ピッチコークス、ニードルコークスなどのコークス類、ポリマー類、カーボンファイバー類などが挙げられ、これらを常法に従って1500℃~3000℃程度の温度で焼成することにより、所望の黒鉛系材料を得ることができる。具体的には、黒鉛材料としては、メソフェーズピッチ系黒鉛繊維、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(以下黒鉛化MCMB)、気相成長炭素繊維、黒鉛ウイスキー等があり、中でも黒鉛化MCMBはその形状が略球状であることから、後述する高密度の電極が得易い。

上記の黒鉛材料の粒径は、好ましくは1~50 μ m程度、より好ましくは3~40 μ m程度、さらに好ましくは5~35 μ m程度である。粒子径が1 μ m未満であると、電極密度を高めることができないのに対し、50 μ mを上回ると、電極厚みが100 μ m程度と薄い場合に、電極密度を上げるためにプレス加工を行う際に、黒鉛材料の破壊が起こり、高容量が得られない。

負極101b、101cは、例えば、結着剤である樹脂の有機溶剤溶液を用いて、上記の黒鉛材料を集電体である金属上に塗着し、乾燥、必要に応じてプレスすることにより得られる。結着剤として樹脂を使用する場合、高温においても安定であり、集電体である金属との密着性も良好な負極が得られる。

上記のようにして得られ、気孔率が20~35%であって、電極密度が1.40~1.70g/cm³(より好ましくは1.45~1.65g/cm³、特に好ましくは1.50~1.65g/cm³)である負極101b、101cは、電解液の含浸が容易であり、リチウムイオンの移動および電子の移動がスムーズに行われるので、400mAh/cm³以上という高電極容量の負極を得ることができる。400mAh/cm³以上という高電極容量の負極を用いる場合、負極活物質の利用率を高めることなく、電池容量を向上させることができ、また、このこと

からリチウム等の電析防止等の安全性を確保しやすい。

上記の結着剤としての樹脂は、黒鉛材料同士を結着させるとともに、金属箔上に活物質粒子を結着固定させる。結着剤樹脂の種類は、特に限定されるものではないが、具体的には、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリ四フッ化エチレンなどのフッ素系樹脂、フッ素ゴム、SBR、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが例示される。これらの中では、特に汎用の有機溶剤（N-メチルピロリドン、トルエン、スチレンなど）に可溶であり、耐電解液性及び耐電圧に優れたものが好ましく、例えばポリビニリデンフルオライド（PVDF）が好ましい。

負極における結着剤混合量は、黒鉛材料の種類、粒径、形状、目的とする電極の厚み、強度などに応じて適宜決定すれば良く、特に限定されるものではないが、通常黒鉛材料重量の1～30％程度の割合とすることが好ましい。

本実施の形態において、集電体として用いる金属としては、特に限定されるものではないが、銅箔、ステンレス鋼箔、チタン箔などが挙げられる。さらに、金属箔上あるいは金属の隙間に電極が形成可能であるもの、例えば、エキスパンドメタル、網材などを用いることもできる。これらの中でも、後述する塗布法による負極の製造が容易であること、強度、電気抵抗などに優れることなどの理由により、厚さ1～50 μ m程度の銅箔が、より好ましい。

本実施の形態の400mAh/cm²以上という高電極容量を有する非水系二次電池用負極の具体的製造法の一例として、結着剤樹脂としてポリビニリデンフルオライド（PVDF）を使用し、集電体として銅箔を用いる方法を以下に示す。いうまでもなく、本実施の形態の負極の製造方法は、この手法により限定されるものではない。

まず、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）をN-メチルピロリドンに溶解した結着剤樹脂溶液に対し、黒鉛材料を均一に溶解させて、スラリーを調製する。この際、必要に応じて、アセチレンブラックなどの導電材、ポリビニルピロリドンなどの成形助剤などを添加することも、可能である。次いで、得られたスラリーをコーターを用いて、銅箔上に塗布し、乾燥し、電極層を銅箔上に形成させた後、プレスして、厚さ50 μ m～500 μ m程度の非水系二次電池用負極を得ることができる。電極層は、必要に応じて、銅箔の両面あるいは片面に形成さ

れる。

かくして得られる負極は、密度 $1.40 \sim 1.70 \text{ g/cm}^3$ 程度、好ましくは密度 $1.45 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ 程度、より好ましくは密度 $1.50 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ 程度、気孔率 $20 \sim 35\%$ であり、電極容量は、 400 mAh/cm^3 以上であり、容量低下のない高密度電極である。これら密度および気孔率は、金属箔上に形成された電極層自体についての値であり、電極層中の黒鉛材料、結着剤樹脂の真密度および電極密度から計算することができる。電極容量についても、電極層体積を基準とする容量である。

(B型負極)

負極101b、101cに負極活物質として使用する黒鉛系粒子は、黒鉛粒子表面を非晶質炭素により覆った二重構造を備えている。この様な二重構造黒鉛系粒子を使用することにより、電解液の分解によるものと思われる充電効率の低下は実質的に生じなくなり、黒鉛構造の破壊も防止される。

また、負極101b、101cは、活物質として用いる黒鉛系粒子のX線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が通常 0.34 nm 以下、より好ましくは $0.3354 \sim 0.3380 \text{ nm}$ 程度、さらに好ましくは $0.3354 \text{ nm} \sim 0.3360 \text{ nm}$ 程度である。この値が 0.34 nm を超える場合には、結晶性が低くなるので、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が大きくなり、電池として利用できる有効容量が小さくなる。

黒鉛系粒子を被覆している非晶質炭素層の面間隔は、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が 0.34 nm 以上、より好ましくは $0.34 \sim 0.38 \text{ nm}$ 程度、さらに好ましくは $0.34 \sim 0.36 \text{ nm}$ 程度である。この値が 0.34 nm 未満である場合には、結晶性が高すぎて、電解液の分解によるとと思われる充電効率の低下が生じるとともに、充放電の繰返しに伴う結晶の面間隔の膨張/収縮により、炭素材料が破壊される。一方、 0.38 nm を上回る場合には、リチウムイオンの移動がし難くなり、電池として利用できる有効容量が小さくなる。

上記の黒鉛系粒子の製造原料としては、ピッチコークス、ニードルコークスなどのコークス類、ポリマー類、カーボンファイバー類などが挙げられ、これらを常法に従って $1500^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ 程度の温度で焼成することにより、所望の

黒鉛系粒子を得ることができる。

また、黒鉛系粒子の被覆層形成材料としては、ピッチ類、ポリマー類などの有機材料を挙げることが出来る。非晶質被覆層炭素材料は、常法に従って、例えば、上記の方法で得た黒鉛系粒子材料の表面を液状有機材料（例えば、溶融ピッチなど）により被覆し、被覆有機材料を $500^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で焼成し、炭素化することにより、得ることができる。

また、上記の二重構造黒鉛系粒子は、重量あたりの容量が 350mAh/g と高く、且つ、初期効率も 90% 以上と高いため、負極活物質の利用率を高めることなく、電池容量を向上させることができ、また、このことからリチウム等の電析防止等の安全性を確保しやすい。

上記の黒鉛系粒子とその被覆層とからなる二重構造活物質粒子の粒径は、好ましくは $1 \sim 50\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $3 \sim 40\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $5 \sim 35\mu\text{m}$ 程度である。二重構造体の粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であると、電極密度を高めることができないのに対し、 $50\mu\text{m}$ を上回ると、電極厚みが $100\mu\text{m}$ 程度と薄い場合に、電極密度を上げるためにプレス加工を行う際に、二重構造活物質粒子の破壊が起こり、高容量が得られない。

負極101b、101cは、例えば、結着剤である樹脂の有機溶剤溶液を用いて、上記の二重構造活物質粒子を集電体である金属上に塗着し、乾燥、必要に応じてプレスすることにより得られる。結着剤として樹脂を使用する場合、高温においても安定であり、集電体である金属との密着性も良好な負極が得られる。

上記のようにして得られ、気孔率が $20 \sim 35\%$ であって、電極密度が $1.20 \sim 1.60\text{g/cm}^3$ （より好ましくは $1.35 \sim 1.60\text{g/cm}^3$ 、特に好ましくは $1.40 \sim 1.60\text{g/cm}^3$ ）である負極101b、101cは、電解液の含浸が容易であり、リチウムイオンの移動および電子の移動がスムーズに行われるので、 400mAh/cm^3 以上という高電極容量の負極を得ることができる。 400mAh/cm^3 以上という高電極容量の負極を用いる場合、以下に説明する電池容量、安全性に対しより効果的である。

上記の結着剤としての樹脂は、二重構造活物質粒子同士を結着させるとともに、金属箔上に活物質粒子を結着固定させる。結着剤樹脂の種類は、特に限定されるものではないが、具体的には、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリ

四フッ化エチレンなどのフッ素系樹脂、フッ素ゴム、SBR、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが例示される。これらの中では、特に汎用の有機溶剤（N-メチルピロリドン、トルエン、スチレンなど）に可溶であり、耐電解液性及び耐電圧に優れたものが好ましく、例えばポリビニリデンフルオライド（PVDF）が好ましい。

負極における結着剤混合量は、二重構造活物質粒子の種類、粒径、形状、目的とする電極の厚み、強度などに応じて適宜決定すれば良く、特に限定されるものではないが、通常活物質粒子重量の1～30%程度の割合とすることが好ましい。

本実施の形態において、集電体として用いる金属としては、特に限定されるものではないが、銅箔、ステンレス鋼箔、チタン箔などが挙げられる。さらに、金属箔上あるいは金属の隙間に電極が形成可能であるもの、例えば、エキスパンドメタル、鋼材などを用いることもできる。これらの中でも、後述する塗布法による負極の製造が容易であること、強度、電気抵抗などに優れることなどの理由により、厚さ1～50 μ m程度の銅箔が、より好ましい。

本実施の形態の400mAh/cm³以上という高電極容量を有する非水系二次電池用負極の具体的製造法の一例として、結着剤樹脂としてポリビニリデンフルオライド（PVDF）を使用し、集電体として銅箔を用いる方法を以下に示す。いうまでもなく、本実施の形態の負極の製造方法は、この手法により限定されるものではない。

まず、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）をN-メチルピロリドンに溶解した結着剤樹脂溶液に対し、二重構造活物質粒子を均一に溶解させて、スラリーを調製する。この際、必要に応じて、アセチレンブラックなどの導電材、ポリビニルピロリドンなどの成形助剤などを添加することも、可能である。次いで、得られたスラリーをコーターを用いて、銅箔上に塗布し、乾燥し、電極層を銅箔上に形成させた後、プレスして、厚さ50 μ m～500 μ m程度の非水系二次電池用負極を得ることができる。電極層は、必要に応じて、銅箔の両面あるいは片面に形成される。

負極を製造する際、黒鉛材料を破壊しない様に留意する必要がある。例えば、上述の製造例において、プレス工程における諸条件に注意する必要がある。これらの条件として、より具体的には、金属箔上に形成された電極層をローラーによ

りプレスする際の加圧速度、張力、ローラー曲率、或いはプレス前の電極層の乾燥状態（溶剤残量）、さらにはプレス温度などが挙げられる。

また、プレス前の電極層の乾燥状態（溶剤残量）は、通常1～10%程度、好ましくは1～8%程度、さらに好ましくは2～5%程度とすることが望ましい。この程度の溶剤が残存している場合には、黒鉛材料を破壊することなく、プレスによる電極層密度の向上を達成することができる。すなわち、一定量の溶剤が残存している場合には、黒鉛材料、結着剤および導電材表面に溶剤が存在しているので、プレス時にこれらの材料間での滑りが良好となり、その結果、黒鉛材料が破壊されることなく、電極層密度を向上させることができるものと考えられる。従来の常識では、溶剤は、不純物とみなされており、その残存量は極力抑制すべき（溶剤残量0.2%以下とすべき）であると考えられてきた。しかるに、本発明者の研究によれば、溶剤残量を所定範囲内に調整する場合には、従来法に比べ、電極密度が高く、高容量の非水系二次電池用負極が得られる。

また、電極層のプレス温度は、溶剤残量とも関連するが、通常常温（25℃）～140℃程度、好ましくは常温～100℃程度、さらに好ましくは常温～70℃程度である。

上記の条件（特に溶剤残量）を予め試験的に調整しておくことにより、黒鉛材料を破壊することなく、すなわち電極を高密度化しても、容量低下を生じない電極を製造することができる。

かくして得られる負極は、密度1.20～1.60 g/cm³程度、好ましくは密度1.35～1.60 g/cm³程度、より好ましくは密度1.40～1.50 g/cm³程度、気孔率20～35%であり、電極容量は、400 mAh/cm³以上であり、容量低下のない高密度電極である。これら密度および気孔率は、金属箔上に形成された電極層自体についての値であり、電極層中の二重構造活物質粒子、結着剤樹脂の真密度および電極密度から計算することができる。電極容量についても、電極層体積を基準とする容量である。

（C型負極）

負極101b、101cに使用する負極活物質は、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料（以下「揮発成分含有炭素材料」という）とを混合した後、焼成することにより製造さ

れる炭素材料（以下「被覆黒鉛材料」という）を使用することにより、電解液の分解によるものと思われる充電効率の低下は実質的に生じなくなり、黒鉛構造の破壊も防止される。

被覆黒鉛材料は、混合原料の焼成により、揮発成分含有炭素材料に由来する揮発成分が、人造黒鉛および／または天然黒鉛の少なくとも一部に付着するか、あるいは人造黒鉛および／または天然黒鉛の少なくとも一部を被覆した構造を有している。この様な付着構造あるいは被覆構造は、揮発成分含有炭素材料の揮発成分が一旦気化した後、人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部に付着するか、あるいは人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部を被覆することにより、形成されたものと考えられる。換言すれば、気相中で人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部が被覆されるに至ったものと考えられる。

一般に、負極材料としての人造黒鉛および天然黒鉛は、他の黒鉛系炭素材料に比して、電池として利用できる容量は大きいものの、比表面積が大きいため、電解液の安定性を阻害するという問題を生じる。しかるに、気相中で人造黒鉛あるいは天然黒鉛を被覆する場合には、その被覆厚さは非常に薄く、均一であると推測される。その結果、人造黒鉛あるいは天然黒鉛の持つ高い容量を実質的に低下させることなく、人造黒鉛あるいは天然黒鉛の比表面積を低減させることが可能となるので、高容量の被覆黒鉛材料が得られるものと考えられる。

ところで、被覆黒鉛材料の形成は、液相中でも一応可能である。すなわち、芯材となる黒鉛材料を、液相状態とした「被覆を形成するための炭素材料」に浸漬することにより、被覆黒鉛材料を得ることは、可能である。この場合にも、被覆形成用揮発成分／（芯材＋被覆形成用揮発成分）（以下、この割合を「被覆比」という）を小さくすることによって、気相法による場合と同様に、より高容量の炭素材料が得られるのではないかと期待される。しかしながら、実際には、液相中で薄い被覆層を形成させる場合には、被覆層が芯材から剥がれたり、あるいは被覆層が均一性に欠けるという問題が生じて、被覆黒鉛材料の比表面積は、小さくなってしまうので、不適である。

本実施形態において使用する揮発成分含有炭素材料としては、芯材である炭素材料の一部または全部が被覆形成用揮発成分（コールタールピッチなど）により被覆された炭素材料（揮発成分含有炭素材料）、メソカーボンマイクロビーズ、

カーボンファイバー、メソフェーズピッチ、等方性ピッチ、樹脂およびこれらの混合物などが挙げられる。これらの中でも、揮発成分含有炭素材料が、コスト面から好ましい。揮発成分含有炭素材料の被覆比は、0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましく、さらには0.05以上0.3以下であることが好ましい。

揮発成分含有炭素材料の被覆比が低過ぎる場合には、人造黒鉛および／または天然黒鉛との混合状態での焼成時に、気化する揮発分の量が少ないため、人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部への付着もしくは被覆が、充分に行われなくなる。これに対し、被覆比が大き過ぎる場合には、芯材に依存する低電位部分での容量が減少するので、電池を作製した場合に、十分な容量を得ることが困難となる。なお、ここでいう「揮発成分」の量は、焼成前に、芯材である炭素材料の周囲を覆っている重質油由来の炭素成分について、JIS K2423に規定されている方法に準じて溶剤分析を行って、まずキノリン不溶分(%)を測定した後、{100 - (キノリン不溶分)}をキノリン可溶分(%)とした。このキノリン可溶分量が前記の「被覆形成用揮発成分量」であり、この量と芯材となる炭素材料とを用いて、前述の「被覆比」が算出できる。

芯材である炭素材料の一部または全部が揮発成分により被覆された揮発成分含有炭素材料は、以下の様にして製造される。すなわち、芯材となる炭素材料粒子をタール、ピッチなどの石炭系或いは石油系の重質油に好ましくは10～300℃程度で浸漬し、次いで炭素材料を重質油から分離した後、分離した炭素材料に有機溶媒を加え、好ましくは10～300℃で洗浄する。炭素材料粒子と重質油の混合比を適切に調整することにより、上記の洗浄工程を省略することも可能であるが、洗浄工程を実施することが好ましい。洗浄工程を省略する場合には、特に、焼成時に揮発成分含有炭素材料の粒子同士が癒着したり、凝集したり、あるいは芯材に揮発成分が均一に付着或いは被覆されないという問題が生じることがある。また、炭素材料を重質油に300℃を上回る高温で浸漬し、重質油の重縮合反応を促進しつつ、揮発成分含有炭素材料を製造する場合にも、同様の問題が生ずることがある。或いは、上記の洗浄工程に代えて300～600℃程度で焼成工程を実施することも可能であるが、この場合には粒子同士が癒着あるいは凝集することはあまりないものの、芯材に対し揮発成分含有炭素材料が均一に付着

あるいは被覆され難くなる。

揮発成分含有炭素材料を製造するに際し、芯材となる炭素材料粒子と重質油との混合方法としては、ナウタミキサー、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、万能ミキサーなどを使用する機械的攪拌方法が挙げられる。

人造黒鉛および／または天然黒鉛と揮発成分含有炭素材料との混合割合は、主に後者の揮発分量に依存するが、揮発成分含有炭素材料 100 重量部に対して、通常人造黒鉛および／または天然黒鉛 10～1000 重量部程度であり、より好ましくは人造黒鉛および／または天然黒鉛 10～300 重量部程度であり、さらに好ましくは人造黒鉛および／または天然黒鉛 30～100 重量部程度である。人造黒鉛および／または天然黒鉛が少なすぎる場合には、電池用炭素材料中でより高容量部分となるべき被覆黒鉛成分の割合が低くなるので、高容量化が十分でなくなる。これに対し、人造黒鉛および／または天然黒鉛が多すぎる場合には、混合物の焼成時に気化する揮発分量が相対的に少なくなるので、人造黒鉛および／または天然黒鉛の被覆が十分に行われなくなり、所望の炭素材料の比表面積が大きくなる。

人造黒鉛および／または天然黒鉛と揮発成分含有炭素材料との混合物の焼成は、還元雰囲気中、不活性ガス気流中、不活性ガス存在下の密閉状態、真空状態などの非酸化性雰囲気で行う。この混合物の焼成は、気相中で複層型炭素材料中の揮発成分を気化させて、人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部を被覆するために行うので、揮発成分含有炭素材料の揮発分が滞留しやすい雰囲気、すなわち、還元雰囲気中あるいは不活性ガスの密閉状態で実施することが、より好ましい。真空状態での炭化は、炭素材料の表面官能基を除去する効果があり、リテンションを低減することができるという利点があるが、揮発成分含有炭素材料からの揮発分が失われやすいという難点がある。

上記の混合物を炭化する際には、通常 600～2000℃程度の温度で、より好ましくは 900℃～1300℃程度の温度で焼成する。また、同様の混合物を黒鉛化する場合には、通常 2000～3000℃程度の温度で、より好ましくは 2500℃～3000℃程度の温度で焼成する。なお、混合物の焼成条件によっては、焼成生成物中に未黒鉛化部分が残存する場合もあり、負極材料としての特性に若干の影響を及ぼすことがあるが、実質的に問題とはならない。しかしなが

ら、負極特性のより一層の向上のためには、揮発成分含有炭素材料の芯材として黒鉛材料を使用するか、あるいは焼成温度を高めることにより、焼成生成物の黒鉛化度をできるだけ高めることがより好ましい。

混合物焼成時の昇温速度は、いずれの焼成温度においても、 $1 \sim 300^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度の範囲から適宜選択することができる。焼成時間は、6時間～1ヶ月程度である。

本実施形態において負極活物質として使用する被覆黒鉛材料の粒径は、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $3 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $5 \sim 35 \mu\text{m}$ 程度である。被覆黒鉛材料の粒子径が小さすぎる場合には、電極密度を高めることができない。これに対し、大きすぎる場合には、厚さ $100 \mu\text{m}$ 程度の薄い電極を製造するに際し、電極密度を上げようとしてプレス加工を行うと、被覆黒鉛材料粒子が破壊されて、高容量化が達成されない。

負極101b、101cは、例えば、結着剤である樹脂の有機溶剤溶液を用いて、上記の被覆黒鉛材料粒子を集電体である金属上に塗着し、乾燥、必要に応じてプレスすることにより得られる。結着剤として樹脂を使用する場合、高温においても安定であり、集電体である金属との密着性も良好な負極が得られる。

上記のようにして得られ、密度 $1.20 \sim 1.60 \text{ g}/\text{cm}^3$ 程度（より好ましくは密度 $1.35 \sim 1.60 \text{ g}/\text{cm}^3$ 程度）、気孔率 $20 \sim 35\%$ である負極101b、101cは、電解液の含浸が容易であり、リチウムイオンの移動および電子の移動がスムーズに行われるので、 $400 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 以上という高電極容量の負極を得ることができる。 $400 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 以上という高電極容量の負極を用いる場合、以下に説明する電池容量、安全性に対しより効果的である。

上記の結着剤としての樹脂は、被覆黒鉛材料粒子同士を結着させるとともに、金属箔上に活物質粒子を結着固定させる。結着剤としての樹脂の種類は、特に限定されるものではないが、具体的には、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリ四フッ化エチレンなどのフッ素系樹脂、フッ素ゴム、SBR、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが例示される。これらの中では、特に汎用の有機溶剤（N-メチルピロリドン、トルエン、スチレンなど）に可溶であり、耐電解液性及び耐電圧に優れたものが好ましく、例えばポリビニリデンフルオライド（PVDF）が好ましい。

負極における結着剤の混合量は、被覆黒鉛材料粒子の種類、粒径、形状、目的とする電極の厚み、強度などに応じて適宜決定すれば良く、特に限定されるものではないが、通常活物質粒子重量の1～30%程度の割合とすることが好ましい。

本実施の形態において、集電体として用いる金属としては、特に限定されるものではないが、銅箔、ステンレス鋼箔、チタン箔などが挙げられる。さらに、金属箔上あるいは金属の隙間に電極が形成可能であるもの、例えば、エキスパンドメタル、鋼材などを用いることもできる。これらの中でも、後述する塗布法による負極の製造が容易であること、強度、電気抵抗などに優れることなどの理由により、厚さ1～50 μm 程度の銅箔が、より好ましい。

本実施の形態の400 mAh/cm³以上という高電極容量を有する非水系二次電池用負極の具体的製造法の一例として、結着剤樹脂としてポリビニリデンフルオライド(PVDF)を使用し、集電体として銅箔を用いる方法を以下に示す。いうまでもなく、本実施の形態の負極の製造方法は、この手法により限定されるものではない。

まず、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)をN-メチルピロリドンに溶解した結着剤樹脂溶液に対し、被覆黒鉛材料を均一に溶解させて、スラリーを調製する。この際、必要に応じて、アセチレンブラックなどの導電材、ポリビニルピロリドンなどの成形助剤などを添加することも、可能である。次いで、得られたスラリーをコーターを用いて、銅箔上に塗布し、乾燥し、電極層を銅箔上に形成させた後、プレスして、厚さ50 μm ～500 μm 程度の非水系二次電池用負極を得ることができる。電極層は、必要に応じて、銅箔の両面あるいは片面に形成される。

かくして得られる負極は、密度1.20～1.60 g/cm³程度（より好ましくは密度1.35～1.60 g/cm³程度）であり、電極容量は、400 mAh/cm³以上であり、容量低下のない高密度電極である。これら密度および気孔率は、金属箔上に形成された電極層自体についての値であり、気孔率は、電極層中の被覆黒鉛材料粒子、結着剤樹脂の真密度および電極密度から計算することができる。電極容量についても、電極層体積を基準とする容量である。

A, B, C型負極の密度が低すぎる場合には、十分な電極容量は得られないのに対し、高すぎる場合には、黒鉛材料の破壊による容量低下が生じるので、好ま

しくない。また、気孔率が低すぎる場合には、十分なレート特性が得られないのに対し、高すぎる場合には、十分な電極容量が得られない。

なお、「電極容量」とは、リチウムを十分にドーブし、脱ドーブした時の電極容量である。例えば、対極と参照極としてリチウム金属を用いた電気化学セルを組み立て、後述の非水系電解液中において、リチウム金属電位に対し1 mVの電位で定電圧を印加し、電流値が十分に小さく（例えば0.01 mA/cm²）なるまでリチウムをドーブした後、十分に遅い速度（例えば0.25 mA/cm²）でリチウム金属電位に対し、2 Vまで脱ドーブすることにより、脱ドーブ容量が測定される。この脱ドーブ容量を電極体積で割れば、本発明にいう電極容量を求めることができる。以上で、A, B, C型負極の個々の説明を終える。

以下、A, B, C型負極ごとに実施例を上げ、本発明をさらに具体的に説明する。

〔A型負極〕

（実施例2-1）

（1）スピネル型LiMn₂O₄（セイミケミカル製、品番M063）100重量部、アセチレンブラック10重量部、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）5重量部をN-メチルピロリドン（NMP）100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ20 μmのアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図6は電極の説明図である。本実施例において電極101の塗布面積（W1×W2）は、268×178 mm²であり、20 μmの集電体102の両面に128 μmの厚さで塗布されている。その結果、電極厚さtは276 μmとなっている。また、集電体102の一方の短辺の端部部分1 cmは、電極が塗布されておらず、タブ103（厚さ0.1 mm、幅6 mmのアルミ）が溶接されている。

（2）黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ（MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28）100重量部、PVDF10重量部をNMP90重量部と混合し負極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ14 μmの銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い負極を得た。プレス前、電極は4.3%のNMPが残存していた。電極密度は1.58 g/cm³であり、該電極の電極容量を

予備的に評価したところ 430 mAh/cm^3 であった。形状は前述の正極と同様であるので、図6を用いて説明する。本実施例において電極101の塗布面積 ($W1 \times W2$) は、 $270 \times 180 \text{ mm}^2$ であり、 $14 \mu\text{m}$ の集電体102の両面に $72 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $158 \mu\text{m}$ となっている。また、集電体102の一方の短辺の端部部分 1 cm は、電極が塗布されておらず、タブ103 (厚さ 0.1 mm 、幅 6 mm のニッケル) が溶接されている。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $86 \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は(3)項の電極積層体において外側に配置される(図2中101c)。

(3) 上記(1)項で得られた正極10枚、負極11枚(内片面2枚)を図2に示すようにセパレータ104(東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン)を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。

(4) 電池の底容器2(図1参照)は、図4に示すような形状の厚さ 0.5 mm のSUS304製薄板を破線L1に沿って内側に曲げ、さらに一点鎖線L2に沿って外側に曲げ、その後角部Aをアーク溶接して作成した。また、電池の上蓋1も厚さ 0.5 mm のSUS304製薄板で作成した。該上蓋には、SUS304製の正極及び負極端子3、4($6 \text{ mm}\phi$)を取り付けると共に安全弁用穴($8 \text{ mm}\phi$)を設け、正極及び負極端子3、4は、ポリプロピレン製パッキンで上蓋1と絶縁されている。

(5) 上記(3)項で作成した電極積層体の各正極タブ103aを正極端子3に、各負極タブ103bを負極端子4に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を底容器2に配置し、絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後、安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に 1 mol/l の濃度にLiPF₆を溶解した溶液を注液し、厚さ 0.1 mm のアルミ箔を用いて蓋を閉めた。

(6) 作成した電池のサイズは $300 \text{ mm} \times 210 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ である。該電池を 3 A の電流で 4.3 V まで充電し、その後 4.3 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を 18 時間行った。続いて、 3 A の定電流で 2.0 V まで放電した。放電容量は 27.5 Ah であり、エネルギー容量は 99 Wh であり、体積エネル

ギー密度は 262 Wh/l であった。

(7) 該電池を 20°C の恒温室中、上記 (6) 項に記載の方法で充電し、 30 A で放電したところ、放電終了時の電池温度の上昇は、同容量の箱形 (厚み 12 mm 以上) 電池を組み立てた場合に比べ少なかった。

(比較例 2-1) (実施例 2-1 に対する比較)

集電体 102 の両面に $120 \mu\text{m}$ の厚さで塗布し、電極厚さ t が $260 \mu\text{m}$ となっている以外は実施例 2-1 と同様の正極を作成した。

次に、負極として、実施例 2-1 と同様の負極合材スラリーを厚さ $14 \mu\text{m}$ の集電体 102 の両面に、実施例 2-1 と異なる条件で、塗布、乾燥した後、プレスを行い負極を得た。プレス前、電極は 0.2% の NMP が残存していた。電極密度は 1.39 g/cm^3 であり、該電極の電極容量を予備的に評価したところ 372 mAh/cm^3 であった。本比較例において電極 101 の塗布面積 ($W1 \times W2$) は、 $270 \times 180 \text{ mm}^2$ であり、 $14 \mu\text{m}$ の集電体 102 の両面に $80 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $174 \mu\text{m}$ となっている。また、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $94 \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。その他の点は実施例 2-1 と同様である。

以下、実施例 2-1 と同様の方法で電池を作成し、容量を測定したところ 25.8 Ah であった。また、エネルギー容量は 93 Wh であり、体積エネルギー密度は 249 Wh/l であり、上記実施例 2-1 に比べて低かった。

[B 型負極]

(電極の作製)

黒鉛粒子の表面を非晶質炭素で被覆した二重構造活物質粒子を負極活物質として用い、導電材としてアセチレンブラック (商品名: デンカブラック: 電気化学工業 (株) 製) を用い、結着剤としてポリビニリデンフルオライド (PVDF)

(商品名: KF#1100: 呉羽化学工業 (株) 製) を N-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、電極を作製した。すなわち、上記のポリビニリデンフルオライド (PVDF) 溶液を集電体となる厚さ $14 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布した後、 80°C で 15 分間乾燥し、N-メチルピロリドンを残存させたまま、曲率半径 30 cm のロールプレスで連続プレスし、電極厚さ $100 \mu\text{m}$ の負極 1~7 を作製した。

また、黒鉛化MCMB（大阪ガスケミカル製、品番6-28）を用いる以外は、電極1と同様にして負極8を作成した。

得られた二重構造活物質粒子の粒径（ μm ）ならびに黒鉛系粒子およびその被覆炭素層のX線広角回折法による（002）面の面間隔（ d_{002} ）（単位は、いずれもnm）を表1に示し、負極1～8の電極密度、初期容量および溶剤残量を表2に示す。なお、電極層の各成分配合比は、黒鉛系粒子が90重量%、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）が10重量%である。

【表1】

二重構造 物質:No.	黒鉛粒子径 (μm)	黒鉛系粒子 (d_{002})	被覆炭素層 (d_{002})
1	1	0.335	0.340
2	1	0.335	0.380
3	1	0.337	0.340
4	20	0.335	0.360
5	20	0.340	0.380
6	50	0.335	0.340
7	50	0.336	0.380

【表2】

負極:No.	負極活 物質	電極密度 (g/cm^3)	初期容量 (mAh/cm^3)	溶剤残量 (wt%)
1	No. 1	1.40	435	2.1
2	No. 2	1.45	440	3.4
3	No. 3	1.53	465	5.0
4	No. 4	1.60	468	10.0
5	No. 5	1.45	440	1.0
6	No. 6	1.42	438	4.8
7	No. 7	1.35	430	2.7
8	MCMB	1.39	370	2.5

表1～2に示す結果から明らかな様に、二重構造活物質粒子を用いた負極1～7は、電極密度が1.35～1.60 g/cm^3 で、いずれも、容量が400 mAh/cm^3 以上であり、黒鉛化MCMBを用いた電極8に比べ、大きな電極容量を有する。

（実施例3-1）

（1）スピネル型 LiMn_2O_4 （セイミケミカル製、品番M063）100重

量部、アセチレンブラック 10 重量部、ポリビニリデンフルオライド (P V D F) 5 重量部を N-メチルピロリドン (NMP) 100 重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図 6 は電極の説明図である。本実施例において電極 101 の塗布面積 ($W1 \times W2$) は、 $268 \times 178\text{mm}^2$ であり、 $20\ \mu\text{m}$ の集電体 102 の両面に $128\ \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $276\ \mu\text{m}$ となっている。また、集電体 102 の一方の短辺の端部部分 1cm は、電極が塗布されておらず、タブ 103 (厚さ 0.1mm 、幅 6mm のアルミ) が溶接されている。

(2) 負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極 1 と同様なものを用いた。形状は前述の正極と同様であるので、図 6 を用いて説明する。本実施例において電極 101 の塗布面積 ($W1 \times W2$) は、 $270 \times 180\text{mm}^2$ であり、 $14\ \mu\text{m}$ の集電体 102 の両面に $72\ \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $158\ \mu\text{m}$ となっている。また、集電体 102 の一方の短辺の端部部分 1cm は、電極が塗布されておらず、タブ 103 (厚さ 0.1mm 、幅 6mm のニッケル) が溶接されている。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $86\ \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は (3) 項の電極積層体において外側に配置される (図 2 中 101c)。

(3) 上記 (1) 項で得られた正極 10 枚、負極 11 枚 (内片面 2 枚) を図 2 に示すようにセパレータ 104 (東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン) を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。

(4) 電池の底容器 2 (図 1 参照) は、図 4 に示すような形状の 0.5mm の SUS 304 製薄板を破線 L1 に沿って内側に曲げ、さらに一点鎖線 L2 に沿って外側に曲げ、その後角部 A をアーク溶接して作成した。また、電池の上蓋 1 も厚さ 0.5mm の SUS 304 製薄板で作成した。該上蓋には、SUS 304 製の正極及び負極端子 3、4 ($6\text{mm}\phi$) を取り付けると共に安全弁用穴 ($8\text{mm}\phi$) を設け、正極及び負極端子 3、4 は、ポリプロピレン製パッキンで上蓋 1 と絶縁されている。

(5) 上記 (3) 項で作成した電極積層体の各正極タブ 103a を正極端子 3

に、各負極タブ103bを負極端子4に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を底容器2に配置し、絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後、安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を注液し、厚さ0.1mmのアルミ箔を用いて蓋を閉めた。

(6) 作成した電池のサイズは300mm×210mm×6mmである。該電池を3Aの電流で4.3Vまで充電し、その後4.3Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を18時間行った。続いて、3Aの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は27.6Ahであり、エネルギー容量は99Whであり、体積エネルギー密度は263Wh/lであった。

(7) 該電池を20℃の恒温室中、上記(6)項に記載の方法で充電し、30Aで放電したところ、放電終了時の電池温度の上昇は、同容量の箱形(厚み12mm以上)電池を組み立てた場合に比べ少なかった。

(実施例3-2)

集電体102の両面に130μmの厚さで塗布し、電極厚さtが280μmとなっている以外は実施例3-1と同様の正極を作成した。

次に、負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極4と同様なものを用いた。本実施例において電極101の塗布面積(W1×W2)は、270×180mm²であり、14μmの集電体102の両面に70μmの厚さで塗布されている。その結果、電極厚さtは154μmとなっている。また、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ84μmの片面電極を作成した。その他の点は実施例3-1と同様である。

以下、実施例3-1と同様の方法で電池を作成し、容量を測定したところ28.2Ahであった。また、エネルギー容量は102Whであり、体積エネルギー密度は269Wh/lであった。

また、上記の負極1、4以外の負極2、3、5~7を用いて上記の各実施例と同様の条件で電池作成し、上記と同様の結果を得た。

(比較例3-1) (実施例3-1、3-2に対する比較)

集電体102の両面に120μmの厚さで塗布し、電極厚さtが260μmとなっている以外は実施例3-1と同様の正極を作成した。

次に、負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極 8 と同様なものを用いた。本比較例において電極 101 の塗布面積 ($W1 \times W2$) は、 $270 \times 180 \text{ mm}^2$ であり、 $14 \mu\text{m}$ の集電体 102 の両面に $80 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $174 \mu\text{m}$ となっている。また、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $94 \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。その他の点は実施例 3-1 と同様である。

以下、実施例 3-1 と同様の方法で電池を作成し、容量を測定したところ 25.8 Ah であった。また、エネルギー容量は 93 Wh であり、体積エネルギー密度は 249 Wh/l であり、上記実施例 3-1 に比べ低かった。

〔C 型負極〕

(電極の作製)

人造黒鉛 (ロンザ社製「KS-44」、中心粒径 $D50 = 20.1 \mu\text{m}$ 、粒度分布 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、 $d002 = 0.336 \text{ nm}$ 、 $Lc = 110 \text{ nm}$ 、 $La = 105 \text{ nm}$ 、比表面積 $= 8.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 R 値 $= 0.23$ 、真比重 2.25 g/cm^3) 50 g と予め一次 $Q1$ を除去した軟化点 80°C のコールタールピッチ (キノリン不溶分 = トレース、トルエン不溶分 $= 30\%$) 5 g 、タール中油 50 g とを 500 ml のセパレルフラスコに入れ、 200°C 、 10 Torr の条件で蒸留した。タール中油を回収した後、蒸留を中止し、ピッチコーティング黒鉛を得た。

得られたピッチコーティング黒鉛のキノリン可溶分の測定値が 6.8% であることから、被覆形成用炭素材料 (揮発成分含有炭素材料) の被覆比は、 0.068 である。このピッチコーティング黒鉛 100 重量部に対し、人造黒鉛 (ロンザ社製「KS-44」、性状は上記と同じ) 100 重量部を混合し、窒素雰囲気中、 1200°C で 1 時間 (昇温速度 50°C/hr) 焼成し、コーティング層を炭化した。得られた被覆黒鉛粒子の比表面積は $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径は $20.3 \mu\text{m}$ であった。この被覆黒鉛粒子を負極活物質として用い、導電材としてアセチレンブラック (電気化学工業 (株) 製: 「デンカブラック」) を用い、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (呉羽化学工業 (株) 製: 「KF#1100」) を N -メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、電極を作製した。

このときの配合割合は、被覆黒鉛粒子: アセチレンブラック: ポリフッ化ビニ

リデン＝８７：３：１０（重量比）とした。

上記の混合液を厚さ１４μmの銅箔に厚みを変えて塗布した後、８０℃で１５分間乾燥し、曲率半径３０cmのロールプレスで連続プレスし、電極厚さ１００μmの３種の負極１'～３'を作製した。

これらの負極を用いて、上述の方法で容量テストを行った。電解液としては、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：メチルエチルカーボネート＝７：６：６（重量比）からなる混合溶媒に１mol/kgの濃度でLiPF₆を溶解した溶液を用いた。得られた電極密度、初期容量および初期効率を表３に示す。

また、黒鉛化MCMB（大阪ガスケミカル製、品番６－２８）を用いる以外は、負極１'と同様にして負極４'を作成した。得られた電極密度、初期容量および初期効率を表３に示す。

【表３】

負極：No.	電極密度 (g/cm ³)	初期容量 (mAh/cm ³)	初期効率 (%)
負極１'	1.35	411	91
負極２'	1.46	441	91
負極３'	1.54	471	90
負極４'	1.44	365	89

表３から明らかな様に、負極１'～３'は、電極密度が１．３５～１．６０g/cm³で、いずれも、容量が４００mAh/cm³以上であり、黒鉛化MCMBを用いた負極４'に比べ、大きな電極容量を有する。

（実施例４－１）

（１）スピネル型LiMn₂O₄（セイミケミカル製、品番M063）１００重量部、アセチレンブラック１０重量部、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）５重量部をN-メチルピロリドン（NMP）１００重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ２０μmのアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図６は電極の説明図である。本実施例において電極１０１の塗布面積（W１×W２）は、２６８×１７８mm²であり、２０μmの集電体１０２の両面に１２８μmの厚さで塗布されている。その結果、電極厚さtは２７６μmとなっている。また、集電体１０２の一方の短辺

の端部部分 1 cm は、電極が塗布されておらず、タブ 103（厚さ 0.1 mm、幅 6 mm のアルミ）が溶接されている。

（2）負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極 2' と同様なものを用いた。形状は前述の正極と同様であるので、図 6 を用いて説明する。本実施例において電極 101 の塗布面積（ $W1 \times W2$ ）は、 $270 \times 180 \text{ mm}^2$ であり、 $14 \mu\text{m}$ の集電体 102 の両面に $72 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $158 \mu\text{m}$ となっている。また、集電体 102 の一方の短辺の端部部分 1 cm は、電極が塗布されておらず、タブ 103（厚さ 0.1 mm、幅 6 mm のニッケル）が溶接されている。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $86 \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は（3）項の電極積層体において外側に配置される（図 2 中 101c）。

（3）上記（1）項で得られた正極 10 枚、負極 11 枚（内片面 2 枚）を図 2 に示すようにセパレータ 104（東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン）を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。

（4）電池の底容器 2（図 1 参照）は、図 4 に示すような形状の 0.5 mm の SUS 304 製薄板を破線 L1 に沿って内側に曲げ、さらに一点鎖線 L2 に沿って外側に曲げ、その後角部 A をアーク溶接して作成した。また、電池の上蓋 1 も厚さ 0.5 mm の SUS 304 製薄板で作成した。該上蓋には、SUS 304 製の正極及び負極端子 3、4（6 mm ϕ ）を取り付けると共に安全弁用穴（8 mm ϕ ）を設け、正極及び負極端子 3、4 は、ポリプロピレン製パッキンで上蓋 1 と絶縁されている。

（5）上記（3）項で作成した電極積層体の各正極タブ 103a を正極端子 3 に、各負極タブ 103b を負極端子 4 に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を底容器 2 に配置し、絶縁テープで固定し、図 1 の角部 A を全周に亘りレーザー溶接した。その後、安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1 : 1 重量比で混合した溶媒に 1 mol/l の濃度に LiPF₆ を溶解した溶液を注液し、厚さ 0.1 mm のアルミ箔を用いて蓋を閉めた。

（6）作成した電池のサイズは 300 mm \times 210 mm \times 6 mm である。該電池を 3 A の電流で 4.3 V まで充電し、その後 4.3 V の定電圧を印加する定電

流定電圧充電を18時間行った。続いて、3Aの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は27.6Ahであり、エネルギー容量は99Whであり、体積エネルギー密度は263Wh/lであった。

(7) 該電池を20℃の恒温室中、上記(6)項に記載の方法で充電し、30Aで放電したところ、放電終了時の電池温度の上昇は、同容量の箱形(厚み12mm以上)電池を組み立てた場合に比べ少なかった。

また、負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極1'、3'と同様なものを用いて、上記の実施例4-1と同様の条件で電池を作成し、上記と同様の結果を得た。

(比較例4-1) (実施例4-1に対する比較)

集電体102の両面に120 μ mの厚さで塗布し、電極厚さtが260 μ mとなっている以外は実施例4-1と同様の正極を作成した。

次に、負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極4'と同様なものを用いた。本比較例において電極101の塗布面積(W1×W2)は、270×180mm²であり、14 μ mの集電体102の両面に80 μ mの厚さで塗布されている。その結果、電極厚さtは174 μ mとなっている。また、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ94 μ mの片面電極を作成した。その他の点は実施例4-1と同様である。

以下、実施例4-1と同様の方法で電池を作成し、容量を測定したところ25.6Ahであった。また、エネルギー容量は91Whであり、体積エネルギー密度は240Wh/lであり、上記実施例4-1に比べて低かった。

以上で、A、B、C型負極の実施例の説明を終える。

[本発明非水系二次電池に用いられる好ましいセパレータ]

本発明に於いては、図2に示すように、正極101a及び負極101b(又は積層体の両外側に配置された負極101c)は、セパレータ104を介して交互に配置積層されていてもよい。

セパレータは特に限定されるものではないが、以下に詳述するA型、B型のセパレータを適用することが好ましい。

このようなセパレータを用いる非水系二次電池は、扁平形状とすることにより、

放熱面積が大きくなり、放熱に有利である。その厚さは、好ましくは12mm未満、より好ましくは10mm未満、さらに好ましくは8mm未満である。厚さの下限については電極の充填率、電池サイズ（薄くなれば同容量を得るためには面積が大きくなる）を考慮した場合、2mm以上が実用的である。電池の厚さが12mm以上になると、電池内部の発熱を十分に外部に放熱することが難しくなること、或いは電池内部と電池表面付近での温度差が大きくなり、内部抵抗が異なる結果、電池内での充電量、電圧のバラツキが大きくなる。なお、具体的な厚さは、電池容量、エネルギー密度に応じて適宜決定されるが、期待する放熱特性が得られる最大厚さで設計するのが、好ましい。

〔A型セパレータ〕

A型のセパレータ104について詳細に説明する。図7は、セパレータ104の厚み方向に圧力をかけながらセパレータ104の厚みを測定した結果を示す図である。なお、図7中、Xは、圧力に対するセパレータの厚み曲線の圧力Fにおける接線を示し、Yは、圧力に対するセパレータの厚み曲線を示す。

まず、セパレータ104に必要とされる条件として、 2.500 kg/cm^2 の圧力でセパレータ104を加圧したとき、セパレータ104の厚みAが0.02mm以上0.15mm以下であり、好ましくは0.02mm以上0.10mm以下である。加圧時の厚みAが0.15mmを越える場合、セパレータ104の厚みが大きすぎ、内部抵抗の増加又は電池内でセパレータ104が占める割合が大きくなり、十分な容量が得られないので好ましくない。一方、加圧時の厚みAが0.02mm未満の場合、製造が困難であることから実用上好ましくない。

また、図7に示すように、セパレータ104は弾性を有しており、セパレータ104の厚み方向に加重（図7では横軸としてセパレータにかけた圧力）を加えていくと、初期の時点では、セパレータ104の厚みは、急速に減少していく。しかしながら、さらに加重を増加させると、セパレータ104の厚みの変化は徐々に減少し、加重をかけてもほとんど変化しなくなる。ここで、重要な点は、電池を組み立てたとき、セパレータが弾力を有していることであり、非水系二次電池の場合、電池サイズ、缶厚、缶材など他の設計要素により変化するが、セパレータに与えられる圧力は弱く、低圧力において弾性を有することが重要である。従

って、圧力 (kg/cm^2) に対するセパレータ 104 の厚み (mm) の変化率の絶対値 (図 7 では、圧力に対するセパレータの厚み曲線 Y の圧力 F における接線、例えば、接線 X の傾きの絶対値) を B ($\text{mm}/(\text{kg}/\text{cm}^2)$) としたとき、 $B/A=1$ となる圧力 F が、 $0.050 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上 $1.000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下であり、好ましくは $0.050 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上 $0.700 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下である。圧力 F が $0.050 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 未満の場合、電池組立時、セパレータはすでに弾性を失っており、十分なサイクル特性が得られないので好ましくなく、圧力 F が $1.000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ を越える場合、非常に弾性が強い場合が多く、電池内に組み込むことが困難となるので好ましくない。

また、 $2.500 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、すなわち上述の厚み A mm の時のセパレータ 104 の空隙率は、40% 以上であり、好ましくは 50% 以上である。40% 未満の場合、電解液を十分に保液できず、内部抵抗が高くなったり、又は、十分なサイクル特性が得られないので好ましくない。

上記の条件を満たすセパレータとしては、不織布を用いることが好ましく、この場合、製造が容易である。一般に、電池用不織布は、厚みを整えるために、熱プレス等の手法を用いて最終仕上げを行っている。従来、この厚みだしの工程において、不織布は弾性を失うことが多いが (衣料用に用いる不織布はこの厚みだしの工程がないものもあり、弾性を有する物が多い)、本発明の非水系二次電池に用いられるセパレータは、例えばこの熱プレス等の条件を適切に設定することにより容易に製造できる。

また、セパレータ 104 の材質は、特に限定されるものではないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、クラフト紙、ガラス等が挙げられるが、ポリエチレン、ポリプロピレンが、コスト、含水などの観点から望ましい。また、セパレータ 104 として、ポリエチレン、ポリプロピレンを用いる場合、セパレータの目付量は、好ましくは $5 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $30 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下であり、より好ましくは $5 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $20 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $8 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $20 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下である。セパレータの目付量が $30 \text{ g}/\text{m}^2$ を越える場合、セパレータが厚くなりすぎたり、又は気孔率が低下し、電池の内部抵抗が高くなるので好ましくなく、 $5 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満の場合、実用的な強度が得られないので好ましくない。

以下、A型セパレータの実施例を上げ、さらに具体的に説明する。

(実施例5-1)

(1) LiCo_2O_4 100重量部、アセチレンブラック8重量部、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)3重量部をN-メチルピロリドン(NMP)100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図6は電極の説明図である。本実施例において電極101の塗布面積($W1 \times W2$)は、 $268 \times 178\text{mm}^2$ であり、 $20\mu\text{m}$ の集電体102の両面に $105\mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $230\mu\text{m}$ となっている。また、集電体の一方の短辺の端部部分1cmは、電極が塗布されておらず、タブ103(厚さ0.1mm、幅6mmのアルミ)が溶接されている。

(2) 黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28)100重量部、PVDF10重量部をNMP90重量部と混合し、負極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、負極を得た。形状は前述の正極と同様であるので、図6を用いて説明する。本実施例において電極101の塗布面積($W1 \times W2$)は、 $270 \times 180\text{mm}^2$ であり、 $14\mu\text{m}$ の集電体102の両面に $110\mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $234\mu\text{m}$ となっている。また、集電体の一方の短辺の端部部分1cmは、電極が塗布されておらず、タブ103(厚さ0.1mm、幅6mmのニッケル)が溶接されている。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $124\mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は(3)項の電極積層体において外側に配置される(図2中101c)。

(3) 上記(1)項で得られた正極8枚、負極9枚(内片面2枚)を図2に示すようにセパレータ104(ポリエチレン-ポリプロピレン不織布)を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。このセパレータの特性を表4に示す。

圧力-厚み曲線は、 $5 \times 5\text{cm}^2$ に切断したセパレータを5枚重ね、最初に $0.005\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $0.025\text{kg}/\text{cm}^2$ から $0.500\text{kg}/\text{cm}^2$ までの圧力範囲では $0.025\text{kg}/\text{cm}^2$ おきに、 $0.500\text{kg}/\text{cm}^2$ から $2.500\text{kg}/\text{cm}^2$ までの圧力範囲では $0.100\text{kg}/\text{cm}^2$ おきに測定し、図7を

用いて説明した方法により、圧力Fを算出した。また、この測定を3回5時間おきに繰り返したが、Fの値及び 2.500 kg/cm^2 の圧力下での厚みAはほとんど変化がなかった。

(4) 電池の底容器2(図1参照)は、 0.5 mm のSUS304製薄板を深さ 5 mm に絞り作成した。また、電池の上蓋1も厚さ 0.5 mm のSUS304製薄板で作成した。該上蓋には、SUS304製の正極及び負極端子3、4($6\text{ mm}\phi$)を取り付けると共に安全弁用穴($8\text{ mm}\phi$)を設け、正極及び負極端子3、4は、ポリプロピレン製パッキンで上蓋1と絶縁されている。

(5) 上記(3)項で作成した電極積層体の各正極タブ103aを正極端子3に、各負極タブ103bを負極端子4に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を底容器2に配置し、絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後、安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に 1 mol/l の濃度にLiPF₆を溶解した溶液を注液し、厚さ 0.1 mm のアルミ箔を用いて蓋を閉めた。

(6) 得られた電池を 5 A の電流で 4.1 V まで充電し、その後 4.1 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、 10 A の定電流で 2.5 V まで放電した。放電容量は 23.3 Ah であった。放電時の電池の温度上昇は、同容量の箱形電池(厚み 12 mm 以上の電池)の場合に比べ少なかった。

(7) 該電池を用いて上記と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は 21.5 Ah であった。

(実施例5-2)

セパレータとして表4に示す実施例5-2のポリプロピレン不織布を用いる以外は実施例5-1と同様にして電池を作成して組み立てた。電池は 5 A の電流で 4.1 V まで充電し、その後 4.1 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、 10 A の定電流で 2.5 V まで放電した。放電容量は 22.8 Ah であった。該電池を用いて実施例5-1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は 20.9 Ah であった。

(比較例5-1) (実施例5-1、5-2に対する比較)

セパレータとして表4に示す比較例5-1のポリエチレン微孔膜を用い、積層枚数を正極10枚、負極11枚(内片面2枚)に変更する以外は実施例5-1と

同様にして電池を作成して組み立てた。電池は5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は25.2 A hであった。該電池を用いて実施例5-1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は19.0 A hであった。

該セパレータは、例えば18650型円筒電池に用いられているものであり、円筒型電池においては、初期10サイクルでのサイクル劣化は90%以上である。しかしながら、扁平型電池に用いた場合、実施例5-1、5-2に比べ、セパレータが薄く積層枚数が多いため、初期容量は高いが、10サイクル目までに放電容量の低下が見られた。

(比較例5-2)

セパレータとして表4に示す比較例5-2のポリプロピレン不織布(圧力Fは 0.025 kg/cm^2 を越え 0.050 kg/cm^2 未満)を用いる以外は実施例5-1と同様にして電池を作成して組み立てた。電池は5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は21.0 A hであった。該電池を用いて実施例5-1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は17.0 A hであった。

該セパレータは気孔率、厚みも実施例5-1のセパレータと同様であるが、弾性を有していないため、扁平型電池に用いた場合、10サイクル目までに放電容量の低下が見られた。

(比較例5-3)

セパレータとして表4に示す比較例5-3のガラス不織布を用い、積層枚数を正極6枚、負極7枚(内片面2枚)に変更する以外は実施例5-1と同様にして電池を作成して組み立てた。電池は4 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、8 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は18.1 A hであった。該電池を用いて実施例5-1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は17.3 A hであった。

該セパレータは十分な弾性を有しており、10サイクル経過時の容量保持率は

実施例 5-1、5-2 と同等であるが、厚みが厚いため実施例 5-1、5-2 に比べて容量が低かった。

【表 4】

	材質	厚み A (mm)	圧力 F (kg/cm ²)	2.5kg/cm ² 下の空隙率 (%)	目付量 (g/m ²)
実施例 5-1	ポリエチレンーポリ プロピレン不織布	0.087	0.500	89.1	13.7
実施例 5-2	ポリプロピレン不織布	0.072	0.050～ 0.075	83.0	13.1
比較例 5-1	ポリエチレン微孔膜	0.025	<0.025	41.0	15.5
比較例 5-2	ポリプロピレン不織布	0.100	0.025< <0.050	73.0	32
比較例 5-3	ガラス不織布	0.232	0.200	>90	—

〔B 型セパレータ〕

B 型セパレータについて詳細に説明する。図 8 は、図 1 に示す非水系二次電池に用いられるセパレータの一例の側面図及び斜視図である。図 8 に示すように、セパレータは、例えば、第 1 のセパレータ 104 a と 2 枚の第 2 のセパレータ 104 b とからなり、第 1 のセパレータ 104 a の両面に第 2 のセパレータ 104 b が配置されている。なお、セパレータの構成は、上記の例に特に限定されず、異なる 2 種以上のセパレータで以下の条件を満たすものであれば同様に用いることができ、例えば、図 9 に示すように、第 1 のセパレータ 104 a と第 2 のセパレータ 104 b が各 1 枚配置されているものを用いてもよいし、図 8 に示す同種の第 2 のセパレータ 104 b に代えて異なる 2 種のセパレータを用いてもよいし、図 8 とは逆に第 2 のセパレータを中間に配置してその両側を第 1 のセパレータで挟んでもよい。

次に、第 1 のセパレータについてさらに詳細に説明する。図 7 は、第 1 のセパレータの厚み方向に圧力をかけながら第 1 のセパレータの厚みを測定した結果を示す図である。なお、図 7 中、X は、圧力に対するセパレータの厚み曲線の圧力 F における接線を示し、Y は、圧力に対するセパレータの厚み曲線を示す。

まず、第1のセパレータに必要とされる条件として、2. 500 kg/cm^2 の圧力で第1のセパレータを加圧したとき、第1のセパレータの厚みAが0.02 mm以上0.15 mm以下であり、好ましくは0.02 mm以上0.10 mm以下である。加圧時の厚みAが0.15 mmを越える場合、セパレータの厚みが大きすぎ、内部抵抗の増加又は電池内でセパレータが占める割合が大きくなり、十分な容量が得られないので好ましくない。一方、加圧時の厚みAが0.02 mm未満の場合、製造が困難であることから実用上好ましくない。

また、図7に示すように、第1のセパレータは弾性を有しており、第1のセパレータの厚み方向に加重（図7では横軸としてセパレータにかけた圧力）を加えていくと、初期の時点では、第1のセパレータの厚みは、急速に減少していく。しかしながら、さらに加重を増加させると、第1のセパレータの厚みの変化は徐々に減少し、加重をかけてもほとんど変化しなくなる。ここで、重要な点は、電池を組み立てたとき、セパレータが弾力を有していることであり、扁平型非水系二次電池の場合、電池サイズ、缶厚、缶材など他の設計要素により変化するが、セパレータに与えられる圧力は弱く、低圧力において弾性を有することが重要である。従って、圧力（ kg/cm^2 ）に対する第1のセパレータの厚み（mm）の変化率の絶対値（図7では、圧力に対するセパレータの厚み曲線Yの圧力Fにおける接線、例えば、接線Xの傾きの絶対値）をB（ $\text{mm}/(\text{kg/cm}^2)$ ）としたとき、 $B/A=1$ となる圧力Fが、 0.050 kg/cm^2 以上 1.000 g/cm^2 以下であり、好ましくは 0.050 kg/cm^2 以上 0.700 kg/cm^2 以下である。圧力Fが 0.050 kg/cm^2 未満の場合、電池組立時、セパレータはすでに弾性を失っており、十分なサイクル特性が得られないので好ましくなく、圧力Fが 1.000 kg/cm^2 を越える場合、非常に弾性が強い場合が多く、電池内に組み込むことが困難となるので好ましくない。

また、 2.500 kg/cm^2 の圧力下、すなわち上述の厚みA mmの時の第1のセパレータの空隙率は、40%以上であり、好ましくは50%以上である。40%未満の場合、電解液を十分に保液できず、内部抵抗が高くなったり、又は、十分なサイクル特性が得られないので好ましくない。

上記の各条件を満たす第1のセパレータとしては、不織布を用いることが好ましく、この場合、製造が容易である。一般に、電池用不織布は、厚みを整えるた

めに、熱プレス等の手法を用いて最終仕上げを行っている。従来、この厚みだしの工程において、不織布は弾性を失うことが多いが（衣料用に用いる不織布はこの厚みだしの工程がないものもあり、弾性を有する物が多い）、本発明の非水系二次電池に用いられるセパレータは、例えばこの熱プレス等の条件を適切に設定することにより容易に製造できる。

次に、第2のセパレータについてさらに詳細に説明する。第2のセパレータは、孔径が $5\mu\text{m}$ 以下好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下であり、また、空隙率が25%以上、好ましくは30%以上を有する微孔膜であり、孔径等は、電子顕微鏡等を用いて測定可能である。このような微孔膜として、例えば、リチウムイオン電池用として一般に市販されている微孔膜を用いることができる。第2のセパレータを使用する目的は、第1のセパレータの孔径が比較的大きく、空隙率が高いため、製造上、充放電上の微短絡を発生し易いという欠点を補うためである。従って、第2のセパレータの孔径が $5\mu\text{m}$ を越える場合、第1のセパレータの上記欠点を補うことができないので好ましくない。また、空隙率が25%未満の場合、保液が悪く、内部抵抗が上昇するので好ましくない。また、第2のセパレータの厚みは、 0.05mm 以下であり、例えば $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下のものを用いることができる。これは、厚みが薄すぎると製造が困難であり、厚すぎると電池の内部抵抗が高くなる傾向にあるためである。

また、第1及び第2のセパレータの材質は、特に限定されるものではないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、クラフト紙、ガラス等が挙げられるが、ポリエチレン、ポリプロピレンが、コスト、含水などの観点から望ましい。

また、第1のセパレータとして、ポリエチレン、ポリプロピレンを用いる場合、第1のセパレータの目付量は、好ましくは $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、より好ましくは $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $8\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。セパレータの目付量が $30\text{g}/\text{m}^2$ を越える場合、セパレータが厚くなりすぎたり、又は気孔率が低下し、電池の内部抵抗が高くなるので好ましくなく、 $5\text{g}/\text{m}^2$ 未満の場合、実用的な強度が得られないので好ましくない。

また、第1のセパレータ及び第2のセパレータの材質の組み合わせとしては、

種々考えられるが、異なった材質のものを組み合わせることが好ましく、この場合、電池熱暴走時のシャットダウン効果がよりよく期待される。

さらに、第1のセパレータ及び第2のセパレータは、製造上、張り合わせにより一体化することが望ましい。一体化する方法としては、プレスによる機械的張り合わせ、熱ロールによる張り合わせ、薬剤による張り合わせ、接着剤による張り合わせ等が挙げられる。例えば、一方がポリエチレンを主体とし、他方がポリプロピレンを主体とし、これらを組み合わせる場合、熱ロールによりポリエチレン側の表層を熔融させながら張り合わせてもよいし、ポリプロピレンの不織布にポリエチレンの粉末を取り込ませてよいし、又は、ポリプロピレン繊維の表面をポリエチレンでコートした材料よりなる不織布を熱ロール等で張り合わせてもよい。なお、張り合わせにおいては、上述したセパレータの空隙をつぶすことなく行うことが重要である。

以下、B型セパレータの実施例を上げ、さらに具体的に説明する。

(実施例6-1)

(1) LiCo_2O_4 100重量部、アセチレンブラック8重量部、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)3重量部をN-メチルピロリドン(NMP)100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ20 μm のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図6は電極の説明図である。本実施例において電極101の塗布面積($W1 \times W2$)は、 $268 \times 178 \text{ mm}^2$ であり、20 μm の集電体102の両面に95 μm の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は210 μm となっている。また、集電体の一方の短辺の端部部分1cmは、電極が塗布されておらず、タブ103(厚さ0.1mm、幅6mmのアルミ)が溶接されている。

(2) 黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28)100重量部、PVDF10重量部をNMP90重量部と混合し、負極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ14 μm の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、負極を得た。形状は前述の正極と同様であるので、図6を用いて説明する。本実施例において電極101の塗布面積($W1 \times W2$)は、 $270 \times 180 \text{ mm}^2$ であり、14 μm の集電体102の両面に105 μm の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は224 μm となってい

る。また、集電体の一方の短辺の端部部分 1 cm は、電極が塗布されておらず、タブ 103（厚さ 0.1 mm、幅 6 mm のニッケル）が溶接されている。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $119\text{ }\mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は（3）項の電極積層体において外側に配置される（図 2 中 101c）。

（3）本実施例では、表 5 に示すように、第 1 のセパレータとしてポリエチレン-ポリプロピレン不織布、第 2 のセパレータとしてポリエチレン微孔膜を用い、正極側が微孔膜になるようにして、図 9 に示すセパレータと同様に第 1 及び第 2 のセパレータを重ね合わせ、上記（1）項で得られた正極 8 枚、負極 9 枚（内片面 2 枚）を図 2 に示すようにセパレータ 104（ポリエチレン-ポリプロピレン不織布とポリプロピレン微孔膜とを重ね合わせたもの）を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。このセパレータの特性を表 5 に示す。

第 1 のセパレータの圧力-厚み曲線は、 $5 \times 5\text{ cm}^2$ に切断したセパレータを 5 枚重ね、最初に 0.005 kg/cm^2 、 0.025 kg/cm^2 から 0.500 kg/cm^2 までの圧力範囲では 0.025 kg/cm^2 おきに、 0.500 kg/cm^2 から 2.500 kg/cm^2 までの圧力範囲では 0.100 kg/cm^2 おきに測定し、図 7 を用いて説明した方法により、圧力 F を算出した。また、この測定を 3 回 5 時間おきに繰り返したが、 F の値及び 2.500 kg/cm^2 の圧力下での厚み A はほとんど変化がなかった。

（4）電池の底容器 2（図 1 参照）は、0.5 mm の SUS 304 製薄板を深さ 5 mm に絞り作成した。また、電池の上蓋 1 も厚さ 0.5 mm の SUS 304 製薄板で作成した。該上蓋には、SUS 304 製の正極及び負極端子 3、4（6 mm ϕ ）を取り付けると共に安全弁用穴（8 mm ϕ ）を設け、正極及び負極端子 3、4 は、ポリプロピレン製パッキンで上蓋 1 と絶縁されている。

（5）上記（3）項で作成した電極積層体の各正極タブ 103a を正極端子 3 に、各負極タブ 103b を負極端子 4 に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を底容器 2 に配置し、絶縁テープで固定し、図 1 の角部 A を全周に亘りレーザー溶接した。その後、安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1 : 1 重量比で混合した溶媒に 1 mol/l の濃度に LiPF₆ を溶解した溶液を注液し、厚さ 0.1 mm のアルミ箔を用いて蓋を閉めた。上

記のようにして、全部で5個の電池を組み立てた。

(6) 得られた電池を5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。5個の電池の放電容量は21.1~21.4 Ahであった。放電時の電池の温度上昇は、同容量の箱形電池（厚み12 mm以上の電池）の場合に比べ少なかった。

(7) 上記の5個の電池を用いて上記と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は19.2~20.1 Ahであった。

(実施例6-2)

第1のセパレータとして表5に示す実施例6-2のポリプロピレン不織布を用いる以外は実施例6-1と同様にして電池を作成して組み立てた。電池は5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は21.0 Ahであった。該電池を用いて実施例6-1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は19.0 Ahであった。

(比較例6-1) (実施例6-1に対する比較)

第2のセパレータを用いずに、第1のセパレータとして表5に示す実施例6-1の第1のセパレータと同様のポリエチレン-ポリプロピレン不織布のみを用い、積層枚数を正極8枚（片側の電極層の厚み105 μm ）、負極9枚（内片面2枚、片側の電極層の厚み110 μm ）に変更する以外は、実施例6-1と同様にして5個の電池を作成して組み立てた。電池は5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は、3個が23.1~23.3 Ahであったが、残りの2個は、19.5 Ah及び14.3 Ahとなり、微細な短絡があった。比較例6-1では、第2のセパレータを用いないため、実施例6-1に比べ、電極充填率が向上し、初期容量は高いが、微短絡を起こしやすかった。

【表 5】

	セパレータ	材質	厚み A (mm)	圧力 F (kg/cm ²)	2.5kg/cm ² 下の空隙率 (%)	目付量 (g/m ²)
実施例 6-1	第 1 の セパレータ	ポリエチレンー ポリプロピレン 不織布	0.087	0.500	89.1	13.7
	第 2 の セパレータ	ポリエチレン 微孔膜	0.025	<0.025	41.0	15.5
実施例 6-2	第 1 の セパレータ	ポリプロピレン 不織布	0.072	0.050～ 0.075	83.0	13.1

〔電極ユニットの位置決め〕

セパレータを用いた電極ユニットの位置決めに関する本発明の望ましい実施形態について詳細に説明する。本実施形態において、セパレータ 104 は、正極 101a 及び/又は負極 101b、101c に接着されている。

従来、セパレータは、負極より大きく、例えば、272mm×182mmであり、サイズの異なる正極、負極及びセパレータを正確に位置決めしながら、積層することは非常に困難であった。一方、本実施形態では、複数のセパレータのうち少なくとも一枚のセパレータを正極、負極又は正負極両極に接着することにより、上述の問題を解決することができる。この場合、複数のセパレータを正極、負極又は正負極両極に接着することがより好ましく、すべてのセパレータを正極、負極又は正負極両極に接着することが特に好ましい。本実施の形態のセパレータ 104 では、正極 101a 及び/又は負極 101b、101c と接着することにより、上述の問題を解決している。なお、正極 101a の寸法を例えば、268mm×178mm とすると、負極 101b、101c の寸法は、リチウム金属の負極上への析出を防止するため、正極 101a より若干大き目にする必要があり、例えば、270mm×180mm である。

具体的には、図 11 の (a) 乃至 (c) に示すように、正極 101a とセパレータ 104 とを接着して正極ユニット 111a を形成し、負極 101b とセパレータ 104 とを接着して負極ユニット 111b を形成し、片面の負極 101c とセパレータ 104 とを接着して片面負極ユニット 111c を作成する。この場合、

正極101a及び負極101b、101cに比べてセパレータ104の大きさが等しいことから、セパレータ104のみを位置合わせすることにより、容易にサイズの異なる正極101a、負極101b、101c、及びセパレータ104を積層することができる。

また、セパレータ104は、正極101a又は負極101b、101cと接着されてセパレータのずれがないことから、負極101b、101cのサイズと同一にすることも可能であり、従来、極板よりはみ出ていたセパレータ部分をなくすことにより、その分だけ電極充填率を向上することができる。また、上記の説明では、予め所定の寸法に切断された正極101a又は負極101b、101cにセパレータ104を接着する場合について述べたが、これに限られることなく、例えば、フープ状の電極にセパレータを接着した後に、切断することも可能であり、種々の方法をとることができる。

セパレータ104と正極101a及び／又は負極101b、101cとを接着する方法については、特に限定されないが、接着により、セパレータ104が有する孔（セパレータは電子伝導性を有さないが、電解液を含み、電解液中に含まれるイオンが正極、負極間を移動するための孔を有する必要がある）の全部又はその大半が塞がれることなく、すなわち、セパレータ104の表裏で電解液の導通路が確保されていることが重要である。

具体的には、セパレータ104と正極101a及び／又は負極101b、101cとを接着方法として、プレスによる機械的接着、セパレータの一部の融解による接着、薬剤による接着、接着剤による接着等が挙げられる。なかでも、セパレータを熱により融解して電極と接着することが、不純物を含まず、セパレータのしわが生じにくく、さらに、スリット等で生じた電極のそり又はばりを同時に修正できることから望ましい。この場合、融点の低いポリエチレン製セパレータが容易に接着できる。また、不織布の場合、例えば、繊維の芯材にポリプロピレンを外層にポリエチレンを用いたり、又は、ポリプロピレン不織布中にポリエチレン粉末を混合する等、融点の異なる材質の複合セパレータを用いると、さらに容易に孔を塞ぐことなく接着できる。また、電極中にポリエチレンを混ぜ込み、ポリプロピレン製セパレータを接着する方法も簡便である。

また、セパレータの融解により電極と接着する場合、電極側を加熱し、セパレ

一タが電極と接した時、そのごく表面が溶ける様にすることが望ましい。この場合、電極をセパレータの融点と同じ温度又はそれ以上に加熱し、短時間のプレスにより、セパレータの有する孔をほとんど塞ぐことなく、接着することが可能である。なお、電極とセパレータとの全面が接着されている必要はなく、電池組立時にその位置がずれない程度に、その一部が接着されていてもよい。

上記の正極101a、負極101b、101c、及びセパレータ104の接着構造は、位置決めが特に困難な複数枚、特に5枚以上の電極及びセパレータを積層する場合に有効であるが、その他の場合に用いることも可能である。

以下、スペーサを用いた電極ユニットの位置決めの実施例を上げ、さらに具体的に説明する。

(実施例7-1)

(1) LiCo_2O_4 100重量部、アセチレンブラック8重量部、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)3重量部をN-メチルピロリドン(NMP)100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図6は電極の説明図である。本実施例において電極101の塗布面積($W1 \times W2$)は、 $268 \times 178\text{mm}^2$ であり、 $20\mu\text{m}$ の集電体102の両面に $95\mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $210\mu\text{m}$ となっている。また、集電体102の一方の短辺の端部部分1cmは、電極が塗布されておらず、タブ103(厚さ0.1mm、幅6mmのアルミ)が溶接されている。

(2) 黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28)100重量部、PVDF10重量部をNMP90重量部と混合し、負極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、負極を得た。形状は前述の正極と同様であるので、図6を用いて説明する。本実施例において電極101の塗布面積($W1 \times W2$)は、 $270 \times 180\text{mm}^2$ であり、 $14\mu\text{m}$ の集電体102の両面に $105\mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は $224\mu\text{m}$ となっている。また、集電体102の一方の短辺の端部部分1cmは、電極が塗布されておらず、タブ103(厚さ0.1mm、幅6mmのニッケル)が溶接されている。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ 119μ

mの片面電極を作成した。片面電極は（3）項の電極積層体において外側に配置される（図2中101c）。

（3）図12の（a）乃至（c）に示すような位置関係で、 $272 \times 180 \text{ m}^2$ のポリエチレン-ポリプロピレン不織布（厚さ $87 \mu\text{m}$ ）とポリプロピレン微孔膜（厚さ $25 \mu\text{m}$ ）とをラミネートしたセパレータ104を、正極101a、負極101b、負極101cにそれぞれ接着し、正極ユニット111a、負極ユニット111b、片面負極ユニット111cを作成した。なお、各電極と接着するのは、セパレータ104のポリエチレン-ポリプロピレン不織布側である。具体的には、セパレータ104、電極（正極101a、負極101b、負極101c）の順に所定位置に重ね、電極側から約 140°C のアイロンで加熱して接着した。接着後、一部の電極ユニット111a、111b、111cからセパレータ104を剥して観察したが、セパレータ104の表面の孔の様子は、接着前とほとんど変化していなかった。セパレータ104を接着した8枚の正極ユニット111a、7枚の負極ユニット111b、及び1枚の片面負極ユニット111c、並びに、セパレータ104を接着していない1枚の片面の負極101c及びセパレータ104を、図10に示すように交互に積層し電極積層体を作成した。

（4）電池の底容器2（図1参照）は、 0.5 mm のSUS304製薄板を深さ 5 mm に絞り作成した。また、電池の上蓋1も厚さ 0.5 mm のSUS304製薄板で作成した。該上蓋には、SUS304製の正極及び負極端子3、4（ $6 \text{ mm} \phi$ ）を取り付けると共に安全弁用穴（ $8 \text{ mm} \phi$ ）を設け、正極及び負極端子3、4は、ポリプロピレン製パッキンで上蓋1と絶縁されている。

（5）上記（3）項で作成した電極積層体の各正極タブ103aを正極端子3に、各負極タブ103bを負極端子4に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を底容器2に配置し、絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後、安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1：1重量比で混合した溶媒に 1 mol/l の濃度にLiPF₆を溶解した溶液を注液し、厚さ 0.1 mm のアルミ箔を用いて蓋を閉めた。電池は全部で5個組み立てた。

（6）得られた5個の電池をそれぞれ5Aの電流で 4.1 V まで充電し、その後 4.1 V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10

Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は21.3～21.5 Ahであった。放電時の電池の温度上昇は、同容量の箱形電池（厚み12 mm以上の電池）の場合に比べ少なかった。

（比較例7-1）

セパレータを接着しない以外は上記の実施例7-1と同様にして、5個の電池を作成して組み立てた。得られた電池は5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は3個が20.9～21.3 Ahであったが、残りの2つは18.5 Ahと14.3 Ahとなり、微細な短絡があった。

以上で、A、B型セパレータ及びセパレータを用いた電極ユニットの位置決めの説明を終える。

以下に前述の本発明2次電池の好ましい制御方法について、添付図面を参照しつつ説明する。図13は、本発明二次電池111を示している。電池111は、正極端子112p及び負極端子112nを備えている。これらの正極及び負極端子は、電池一般に付帯するものであり、従来は、この両端子間の電圧、内部抵抗、電流等を測定し、電池の充放電制御を行っていた。本発明にかかる電池においては、更に電池の内部情報を測定するための動作特性測定用端子113p、113n、114p、114nが取り付けられている。例えば、電池内の温度のばらつきを測定するためには、電池内中央部に達する熱電対の終端を正負極端子113p、113nに接続して電池内中央部の温度を測定し、電池表面付近に位置する熱電対の終端を正負端子114p、114nにも同様に接続して電池表面付近での温度を測定し、これらの測定値を比較することにより、電池内部の温度ばらつきを測定することができる。また、電池内の電圧を測定するには、電池内の異なる箇所から延びる電圧測定線を端子113p、113n、114p、114nに接続し、正極端子112pとの間の電位差を測定することにより行なうことができる。また、端子113p-113n間、114p-114n間の電圧を測定し、電池内の電圧ばらつきを測定することが可能である。この様にして測定されたデータ信号はブロック図（図14）中の接続線A1～AAnを通じて制御ユニットに送られ、制御ユニット中でばらつきの度合を判定し、そのばらつきの度合に応じて、充放電コントロールユニットに充放電

条件の変更、或いは休止の命令を出したり、冷却ファンの運転命令、その他の動作制御命令を出す。その結果、電池内に動作特性のばらつきが生じた場合においても、そのばらつきに応じた制御を行うことにより、ばらつきの解消、緩和或いはばらつきによる安全性、信頼性の低下を抑止することができる。

本発明に係る制御方法は、家庭用蓄電システム（夜間電力貯蔵、コージェネレーション、太陽光発電等）、電気自動車等の蓄電システムに用いられるものであり、該システムに用いられる二次電池は、大容量、且つ高エネルギー密度を有するものであり、エネルギー容量が30Wh以上が好ましく、更に好ましくは50Wh以上であり、且つ体積エネルギー密度180Wh/l以上が好ましく、更に好ましくは200Wh/lである。エネルギー容量が30Wh未満の場合、或いは、体積エネルギー密度が180Wh/l未満の場合は蓄電システムに用いるには容量が小さく、十分なシステム容量を得るために電池の直並列数を増やす必要があること、或いは、コンパクトな設計が困難となることから好ましくない。

この観点から、本発明に係る二次電池としてはニッケル-水素電池或いはリチウム塩を含む非水系電解質を備えるリチウム二次電池が望ましく、特にリチウム二次電池が最適である。

また、正極、負極、セパレータ、電池容器の板厚等の二次電池の構成要素の材質、寸法、形状等については、既に述べた特性を有するものを使用するのが望ましい。

本発明の二次電池は電池内に生じた動作特性のばらつきを測定し、その測定結果に応じ、該電池の制御を行うことを特徴とする。測定する動作特性としては、電圧、電流、温度、内部抵抗等のように充放電動作に直接関わるものの他、過剰動作の気泡の発生に起因して変化する寸法、圧力等のように間接的に充放電動作に関わるものも含まれる。測定にはこれらの特性について通常使用される種々の測定手段を使用することができる。電池内（単セル内）での測定点数は、電池の形状、要求される制御精度、測定手段等に応じて決定されるが、少なくとも1種以上の動作特性を少なくとも2点以上で測定し、比較することが望ましい。

例えば、測定する動作特性として電圧を選択する場合、電池内部の複数箇所の電圧を測定し、或いは、電極端子電圧と電池内部の1点又は複数点の電圧と測定して、比較することによって電池内の電圧のばらつきを知ることが可能である。動

作特性として、温度を測定する場合は、電池の中心部と表面付近の温度の比較、端子の温度と電池容器表面の温度、電池容器の上部と下部等の複数点の温度を比較することによって、電池内温度のばらつきを知ることが可能である。動作特性として、電池容器の寸法変化を測定する場合は、電池の厚さを測定することにより電池内部の状態を容易に知ることができる。この場合、電池の外部から複数の電池厚さを測定し、比較することによって電池の寸法、特に寸法変化のばらつきを知ることが可能である。

また、複数の動作特性の測定を複合することも可能であるが、測定効率の点からは、電池の動作特性のばらつきを代表する測定点を選択し、測定点数を極力少なくするように設計することが望ましい。

本発明制御方法においては、上記測定結果に応じて、二次電池の動作特性のばらつきを解消、緩和或いはばらつきによる安全性、信頼性の低下を抑止する方向に制御される。制御は、動作特性の内容に応じて、種々の方法により行なうことができる。例えば、表面温度と、内部温度の差のばらつきが測定され、緩和する必要ありと判断された場合、充放電の電流値の低下、冷却ファンの作動、場合によっては充放電の休止等の制御を行なう。電池内で電極間の内部抵抗のばらつきが生じた場合は、内部抵抗の小さい部分に電流が集中し、部分的な過充電となる容器がある。このような場合、内部抵抗のばらつきに応じて、電池容器外部からの圧迫、充電速度の低減等の制御を行うことにより、部分的過充電に至ることを防止し、安全性を確保することが可能となる。

本発明に係る蓄電システム用二次電池の制御方法は、複数の単セルを組み合わせたモジュール、或いは該モジュールを組み合わせた組電池において、各単セル又は必要な単セルに対して、適用することができる。この場合、制御形態としては従来から提案されている単セル間制御、或いはモジュール間制御を本発明の単セル制御と併用することも可能であり、また、異なるセルの各々のばらつき情報を利用して、モジュール或いは組電池を制御することも可能である。例えば、各単セルの共通の位置において近似した動作特性傾向を示す場合は、モジュール単位又は組電池全体において、それらの位置を一括して制御することができる。

また、通常は、動作特性として電池所定部位の電圧を測定して充放電を制御し、充放電量が増加したときには温度の測定を付加し、さらに充放電量が増加した場

合に寸法の測定を付加するというように、充放電量に応じて求められる安全性に合わせた制御をすることができる。

さらに、實際上、本発明に係る二次電池の制御方法は、太陽電池、商用電力、発電機などの充電設備から充電され、或いはモーター、電灯、家電機器等の負荷に対して放電することから、これらの機器、設備等の運転情報もとりにて、制御することも可能であるし、電池の状態に合わせて、これらの機器、設備等を運転することも可能である。

以上に述べた本発明に係る二次電池のための制御方法においては、電池内動作特性のばらつきに応じた制御をすることにより信頼性、安全性を向上することができるが、電池設計においても電池内の動作特性のばらつきを低減するように設計することが好ましい。このため、本発明においては、電池を扁平形状としており、例えば、電池の厚さは12mm未満が好ましく、更に好ましくは10mm未満、特に好ましくは8mm未満である。電池の厚さが12mm以上となると、電池内部の発熱を十分に外部に放熱し難くなること、或いは電池内部と電池表面での温度差が大きくなり電池内のばらつきが大きくなり、制御が繁雑になる。

以下、本発明制御方法の実施例を上げ、さらに具体的に説明する。

(実施例 8-1)

(1) スピネル型LiMn₂O₄ (セイミケミカル製、品番M063) 100重量部、アセチレンブラック10重量部、ポリビニリデンフルオライド (PVdF) 5重量部をN-メチルピロリドン (NMP) 100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ20 μ mのアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い正極を得た。図15は電極の説明図である。この例において電極1101塗布面積(W1×W2)は133×198mm²であり、20 μ mのアルミ箔1102の両面に120 μ mの厚さで塗布されている。その結果、電極厚さlは260 μ mとなっている。また、集電体のW2側の片側部分1cmは電極が塗布されておらず、タブ1103 (厚さ0.1mm、幅6mmのアルミ) が溶接されている。

(2) 黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ (MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28) 100重量部、PVdF10重量部をNMP90重量部と混合し負極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ14 μ mの銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い負極を得た。負極の形状は前述の正極と同様であるので、図15を用いて説明する。本実

施例において電極 1101 塗布面積 ($W1 \times W2$) は $135 \times 200 \text{ mm}^2$ であり、 $14 \mu\text{m}$ の銅箔 1102 の両面に $80 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さは $174 \mu\text{m}$ となっている。また、集電体は W2 側の片側部分 1cm は電極が塗布されておらず、タブ 1103 (厚さ 0.1 mm 、幅 6 mm のニッケル) が溶接されている。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $94 \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は (3) 項の電極積層体において外側に配置される (図 17 中 1101n')。

(3) 前記 (1) 項で得られた正極 1101p を 9 枚、負極を 10 枚 (両面電極 1101n を 8 枚、片面電極 1101n' を 2 枚)、図 17 に示す様にセパレータ 1104 (東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン) を介して、交互に積層し電極積層体を 2 個作成した。

(4) 電池底容器 (図 16 中 122) は厚さ 0.5 mm の SUS304 製薄板を絞り加工で作成した。また、電池容器上蓋 (図 16 中 121) も厚さ 0.5 mm の SUS304 製薄板で作成した。

該電池容器上蓋には、SUS304 製端子 113、114 ($6 \text{ mm} \phi$) 及び安全弁用穴 117 ($8 \text{ mm} \phi$) を設けてあり、端子 113、114 はポリプロピレン製パッキンで電池容器上蓋 111 と絶縁されている。

(5) 上記 (3) 項で作成した 2 組の電極積層体の各正極端子 1103p を端子 113 に、各負極端子 1103n を端子 114 に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を電池底容器 122 に上下に配置し、絶縁テープで固定した。また、図 17 の X 部、Y 部の温度を測定するため、フィリップス社製フィルム熱電対を各部位の負極集電体上に貼り付け、各熱電対の導線を正極端子 115p、116p 及び負極端子 115n、116n に各々接続した。2 つの積層体の間には Y 部熱電対を収容する空間を形成するためにスペーサー 1105 が介在している。この状態で、図 16 の A 部を全周に亘りレーザー溶接した。その後安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1:1 重量比で混合した溶媒に 1 mol/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を注液した後、厚さ 0.1 mm のアルミ箔を用い孔を閉じた。前記正負極端子 115p-115n 間の電位差から電池内表面付近の、116p-116n 間の電位差から電池内中心部の温度が測定でき、これらを比較することにより、電池内の温度ばらつきが測定できる。

(6) 作成した電池の寸法は $165 \times 230 \text{ mm}^2$ で厚さ10mmである。電池は10Aの電流で4.3Vまで充電し、その後4.3Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行なった。続いて、30Aの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は22Ahであり、エネルギー容量は78Whであり、エネルギー密度は205Wh/lであった。

(7) この電池をX部、Y部の温度を測定しながら前記(6)の条件で充放電した。ただし、内部温度と外部温度の差が生じた場合、充電或いは放電を休止し、内部温度と外部温度のばらつきが生じないように充放電を繰り返した。その結果、10サイクルまで、充放電が可能であった。

(比較例8-1) (実施例8-1に対する比較)

実施例におけると同様の電池及び充放電条件で、電池内部温度の測定に基づく制御なしに一定の条件で充放電を10回繰り返した。その結果、電池厚の増加が見られ、内部抵抗が上昇していた。

(実施例8-2)

(1) スピネル型 LiMn_2O_4 (セイミケミカル製、品番M063) 100重量部、アセチレンブラック10重量部、PVdF 5重量部をNMP 100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い正極を得た。図18は電極の説明図である。この例において電極1201塗布面積($W1 \times W2$)は $258 \times 168 \text{ mm}^2$ であり、 $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔1202の両面に $120 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極の厚さ t は $260 \mu\text{m}$ となっている。また、集電体の長手方向における両側の幅1cmの部分は電極が塗布されておらず、また、集電体長手方向における中央部の幅1cmの部分も同様、電極が塗布されておらず、そこにタブ1203a, 1203b, 1203c (厚さ0.1mm、幅4mmのアルミ) が溶接されている。

また、内部電圧のばらつきを測定する為に、測定端子1204a, 1204b, 1204cを有する測定用電極も作成した。これは、3mm角、厚さ $50 \mu\text{m}$ のエキスパンドメタル(アルミニウム)を、幅3mm、厚さ $10 \mu\text{m}$ の細長いステンレス箔の先端部に溶接し、エキスパンドメタルを充電地の内方で正極表面に接触させ、ステンレス箔を充電地正極との間で絶縁した状態で貼り付け、端子部分を正極端縁から外方へ突出させたものである。

(2) 黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(MCMB) 100重量部、PVdF 10重量部をNMP 90重量部と混合し負極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ $14 \mu\text{m}$ の銅箔

の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行ない負極を得た。負極の形状は前述の正極と同様であるので、図18を用いて説明する。本実施例において電極1201塗布面積($W1 \times W2$)は $260 \times 170 \text{ mm}^2$ であり、 $14 \mu\text{m}$ の銅箔1202の両面に $80 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極の厚さ1は $174 \mu\text{m}$ となっている。集電体の長手方向における両側の幅1cmの部分は電極が塗布されておらず、また、集電体長手方向における中央部の幅1cmの部分も同様、電極が塗布されておらず、そこにタブ1203a', 1203b', 1203c' (厚さ0.1mm、幅4mmの銅)が溶接されている。

また、内部電圧のばらつきを測定する為に、正極のものと同様にして、3mm角、厚さ $50 \mu\text{m}$ のエクスパンドメタル(銅)を、幅3mm、厚さ $10 \mu\text{m}$ の細長いステンレス箔の先端部に溶接し、突出端を測定端子1204a', 1204b', 1204c'とする測定用電極も作成した。

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で、厚さ $94 \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は前記(3)項の電極積層体において外側に配置される(図19中1201n')。

(3) 前記(1)項で得られた正極1201pを10枚、負極を11枚(両面電極1201nを9枚、片面電極1201n'を2枚)を図19に示す様にセパレータ1205

(東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン)を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。ただし、内部電位測定端子を取り付けた電極間については、厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製不織布をセパレータとして用いた。正極及び負極は、各々の端子が相互に逆方向に突出するようになるように積層されている。

(4) 電池底容器(図16中122と同様)は厚さ0.5mmのSUS304製薄板を絞り加工で作成した。また、電池容器上蓋(図20中1211に示すもの)も厚さ0.5mmのSUS304製薄板で作成した。該電池容器上蓋には、図20に示す様にSUS304製の充放電用端子1213a, b, c、1214a, b, c ($6\text{mm}\phi$)、及び電圧測定用端子1215a, b, c、1216a, b, c ($3\text{mm}\phi$)並びに安全弁用穴117 ($8\text{mm}\phi$)を設けてあり、端子1213a, b, c、1214a, b, c、1215a, b, c、1216a, b, cはポリプロピレン製パッキンで電池容器上蓋1211と絶縁されている。

(5) 上記(3)項で作成した2組の電極積層体の一連の充放電用正極端子及び負極端子並びにこれら正極及び負極の電圧測定用端子を、以下のように、電池容器上の接続端子に接続線を介して溶接した。

電極積層体の端子	電池容器上の接続端子
充放電用正極端子 1 203a	端子 1 213a
充放電用正極端子 1 203b	端子 1 213b
充放電用正極端子 1 203c	端子 1 213c
充放電用負極端子 1 203a	端子 1 214a
充放電用負極端子 1 203b'	端子 1 214b
充放電用負極端子 1 203c'	端子 1 214c
正極測定用端子 1 204a	端子 1 215a
正極測定用端子 1 204b	端子 1 215b
正極測定用端子 1 204c	端子 1 215c
負極測定用端子 1 204a'	端子 1 216a
負極測定用端子 1 204b'	端子 1 216b
負極測定用端子 1 204c'	端子 1 216c

その後、電極積層体を電池底容器 1 2 2 に上下に配置し、絶縁テープで固定した。図 1 6 の A 部に相当する部分を全周に渡りレーザー溶接した。その後安全弁用穴 1 17 から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1 : 1 重量比で混合した溶媒に 1mol/l の濃度に LiPF₆ を溶解した溶液を注液した後、厚さ 0.1mm のアルミ箔を用い穴を閉じた。

(6) 作成した電池の寸法は 300×210mm² で厚さ 6mm である。本電池においては正極電圧測定用端子 1 215a, b, c 間の電位差及び負極電圧測定用端子 1 216a, b, c 間の電位差を測定し、その情報に基づき、各充放電用端子（正極 1 213a, b, c、負極 1 214a, b, c）に流す電流を制御し、正極電圧測定用端子 1 215a, b, c 間の電位差及び負極電圧測定用端子 1 216a, b, c 間の電位差が生じないように充放電した。すなわち、セル内の充電、放電時の電位ばらつきをなくすように充放電制御した。電池は 10A の電流で 4.3V（電極 1 213b-1 214b 間の電位）まで充電し、その後 4.3V の定電圧を印加する定電流定電圧充電を 8 時間行なった。

続いて、5A の定電流で 2.0V まで放電した。放電容量は 23Ah であり、エネルギー容量は 81Wh であり、体積エネルギー密度は 210Wh/l であった。

(7) この制御を行ないながら充放電を10回繰り返した。また、比較として、端子、電極 1213a、1214aのみを使用し、同様の充放電を10回繰り返した。その結果、実施例方法に基づく制御をした電池の方が容量劣化が少なかった。以上で、本発明制御方法についての説明を終える。

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、30Wh以上の大容量且つ180Wh/l以上の体積エネルギー密度を有し、放熱特性に優れ、安全性が高い高容量な蓄電システム用非水系二次電池を提供することができる。また、特定の負極を用いることにより、より高容量かつ安全性が高い蓄電システム用非水系二次電池を提供することができる。

また本発明によれば、扁平型電池、特に、大容量且つ高体積エネルギー密度を有する扁平型電池において、特定の弾性を有する1種又は2種以上のセパレータを用いることにより、よりサイクル特性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

さらに、また本発明によれば、扁平型電池、特に、大容量且つ高体積エネルギー密度を有する扁平型電池において、セパレータと電極とを接着することにより、組立時の短絡等の確率が低く、かつ、放熱特性の良い非水系二次電池を提供することができる。

さらに、また本発明制御方法によれば、電池内の動作特性のばらつきを測定し、その結果に基づいて充放電制御を行うため、電池の安全性、サイクル特性等の信頼性がより向上する。

さらに充放電用正負電極端子と内部動作特性測定用端子を備えた本発明にかかる二次電池によれば、上記制御方法を容易かつ確実に行うことができる。

請求の範囲

- 1 正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた非水系二次電池において、エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上であり、厚さ12mm未満の扁平形状であることを特徴とする二次電池。
- 2 前記正極は、マンガン酸化物を含むことを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池。
- 3 前記負極は、平均粒子径1～50 μm の黒鉛材料を活物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電体として使用して形成されており、気孔率20～35%、電極密度1.40～1.70 g/cm^3 、電極容量400 mAh/cm^3 以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水系二次電池。
- 4 前記負極は、メソカーボンマイクロビーズを黒鉛化して得られる黒鉛材料を含むことを特徴とする請求項3記載の非水系二次電池。
- 5 前記負極は、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が0.34 nm以下である黒鉛系粒子の表面が面間隔が0.34 nm以上の非晶質炭素層で被覆されている二重構造黒鉛粒子を活物質粒子として使用することを特徴とする請求項1又は2記載の非水系二次電池。
- 6 前記負極は、平均粒子径1～50 μm の二重構造黒鉛粒子を活物質粒子として使用し、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電体として使用して形成されており、気孔率20～35%、電極密度1.20～1.60 g/cm^3 、電極容量400 mAh/cm^3 以上であることを特徴とする請求項5記載の非水系二次電池。
- 7 前記負極は、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および/または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用することを特徴とする請求項1又は2記載の非水系二次電池。
- 8 前記負極は、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電体として使用して形成されており、気孔率20～35%、電極密度1.20～1.60 g/cm^3 、電極容量400 mAh/cm^3 以上であることを特徴とする請求項7記載の非水系二次電池。
- 9 前記扁平形状の表裏面の形状は、矩形であることを特徴とする請求項1記載

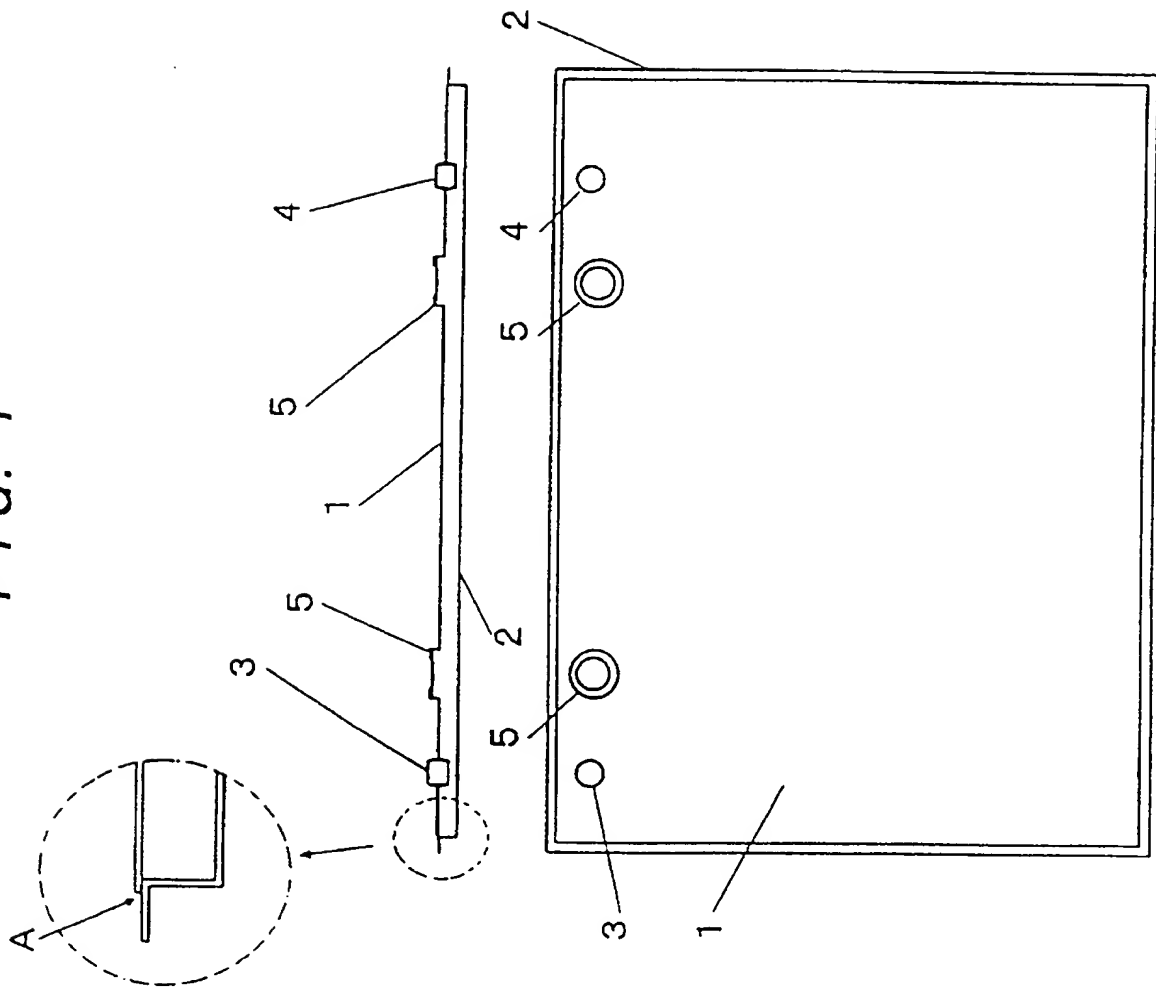
の非水系二次電池。

- 1 0 前記非水系二次電池の電池容器の板厚は、 0.2 mm 以上 1 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系二次電池。
- 1 1 正極、負極、セパレータ及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えていて、形態が扁平形状であることを特徴とする二次電池。
- 1 2 2.5 kg/cm^2 の圧力を前記セパレータの厚み方向に作用させたとき、前記セパレータの厚みAが、 0.02 mm 以上 0.15 mm 以下であり、且つ、前記セパレータの空隙率が 40% 以上であり、
圧力 (kg/cm^2) を前記セパレータの厚み方向に作用させたときの圧力 (kg/cm^2) に対する前記セパレータの厚み (mm) の変化率の絶対値をB ($\text{mm}/(\text{kg/cm}^2)$) としたとき、 $B/A=1$ となる圧力Fが、 0.05 kg/cm^2 以上 1 kg/cm^2 以下であることを特徴とする請求項 1 1 記載の非水系二次電池。
- 1 3 前記セパレータは、第 1 のセパレータと、前記第 1 のセパレータと異なる第 2 のセパレータとを備え、
前記第 1 のセパレータは、 2.5 kg/cm^2 の圧力をセパレータの厚み方向に作用させたとき、前記第 1 のセパレータの厚みAが、 0.02 mm 以上 0.15 mm 以下であり、且つ、前記第 1 のセパレータの空隙率が 40% 以上であり、さらに、圧力 (kg/cm^2) を前記第 1 のセパレータの厚み方向に作用させたときの圧力 (kg/cm^2) に対する前記第 1 のセパレータの厚み (mm) の変化率の絶対値をB ($\text{mm}/(\text{kg/cm}^2)$) としたとき、 $B/A=1$ となる圧力Fが、 0.05 kg/cm^2 以上 1 kg/cm^2 以下であり、
前記第 2 のセパレータは、厚さが 0.05 mm 以下であり、孔径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、空隙率が 25% 以上である微孔膜であることを特徴とする請求項 1 1 記載の非水系二次電池。
- 1 4 前記セパレータは、前記正極及び／又は前記負極と接着されていることを特徴とする請求項 1 1 記載の非水系二次電池。
- 1 5 前記セパレータと前記正極及び／又は前記負極とは、前記セパレータの一部を熔融して接着され、かつ、前記セパレータの表裏で前記非水系電解質の導通路が確保されていることを特徴とする請求項 1 4 記載の非水系二次電池。

- 16 前記非水系二次電池は、その厚さが12mm未満の扁平形状であり、そのエネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上であることを特徴とする請求項12～15のいずれかに記載の非水系二次電池。
- 17 前記扁平形状の表裏面の形状は、矩形であることを特徴とする請求項12～16のいずれかに記載の非水系二次電池。
- 18 前記非水系二次電池の電池容器の板厚は、0.2mm以上1mm以下であることを特徴とする請求項12～16のいずれかに記載の非水系二次電池。
- 19 前記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレンの少なくとも一種を主体とすることを特徴とする請求項12～15のいずれかに記載の非水系二次電池。
- 20 前記セパレータは、不織布であることを特徴とする請求項12記載の非水系二次電池。
- 21 前記セパレータの目付量は、5g/m²以上30g/m²以下であることを特徴とする請求項20記載の非水系二次電池。
- 22 前記第1のセパレータは、不織布であることを特徴とする請求項13記載の非水系二次電池。
- 23 前記第1のセパレータの目付量は、5g/m²以上30g/m²以下であることを特徴とする請求項22記載の非水系二次電池。
- 24 前記第1及び第2のセパレータは、張り合わされて一体化されることを特徴とする請求項13記載の非水系二次電池。
- 25 前記第1のセパレータの材質は、前記第2のセパレータの材質と異なることを特徴とする請求項13記載の非水系二次電池。
- 26 前記第1及び第2のセパレータの少なくとも一方は、ポリエチレンを含むことを特徴とする請求項13記載の非水系二次電池。
- 27 請求項1又は請求項11に記載の二次電池に適用される制御方法であって、該電池の異なる複数箇所の動作特性の測定を行ない、その測定結果に応じて、該電池の動作制御を行なうことを特徴とする二次電池の制御方法。
- 28 測定される前記動作特性が、二次電池における電圧、電流、温度、寸法、内部抵抗の内の少なくとも1つであることを特徴とする請求項27記載の二次電池の制御方法。

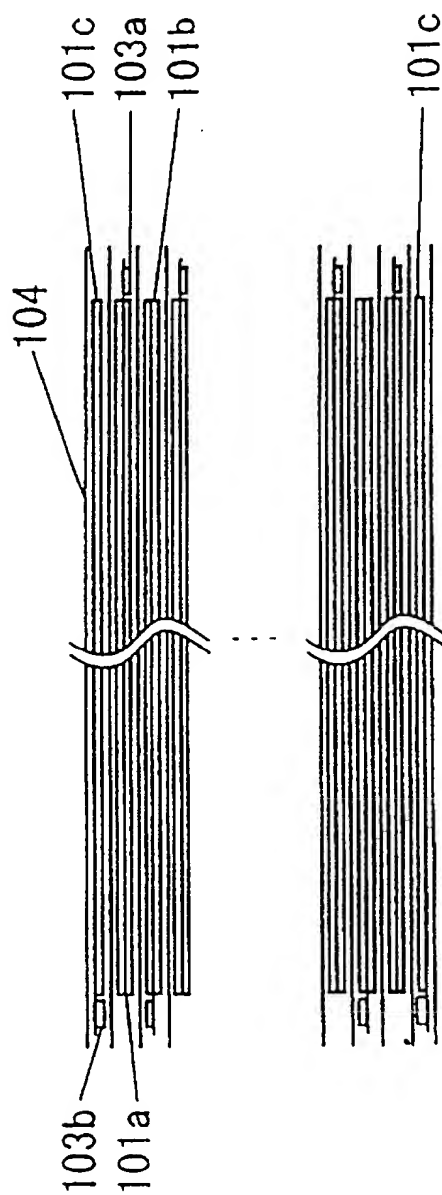
- 29 電池の動作特性の前記測定結果に応じ、電池の充放電条件、休止条件、加熱冷却による電池温度、電池容器に対する加圧力を制御することを特徴とする請求項27記載の二次電池の制御方法。
- 30 蓄電システム用二次電池であって、電池容器上に設けられた充放電のための正負電極端子と、電池内部の動作特性を検知するために電池の異なる箇所から電池容器外に延びた動作特性測定用端子とを備えたことを特徴とする二次電池。

FIG. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

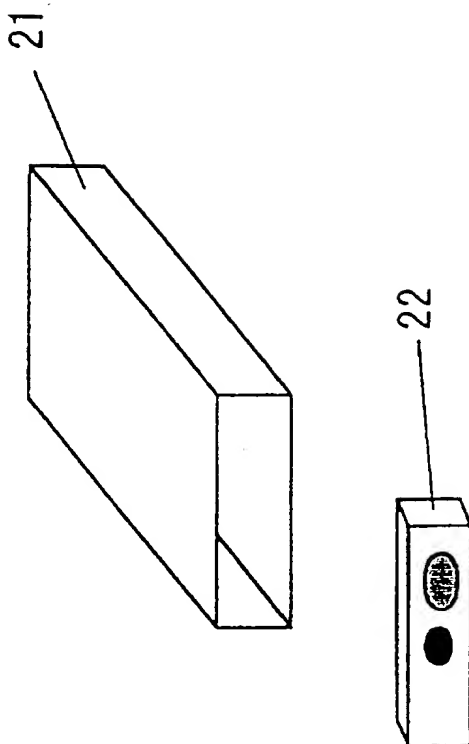
FIG. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

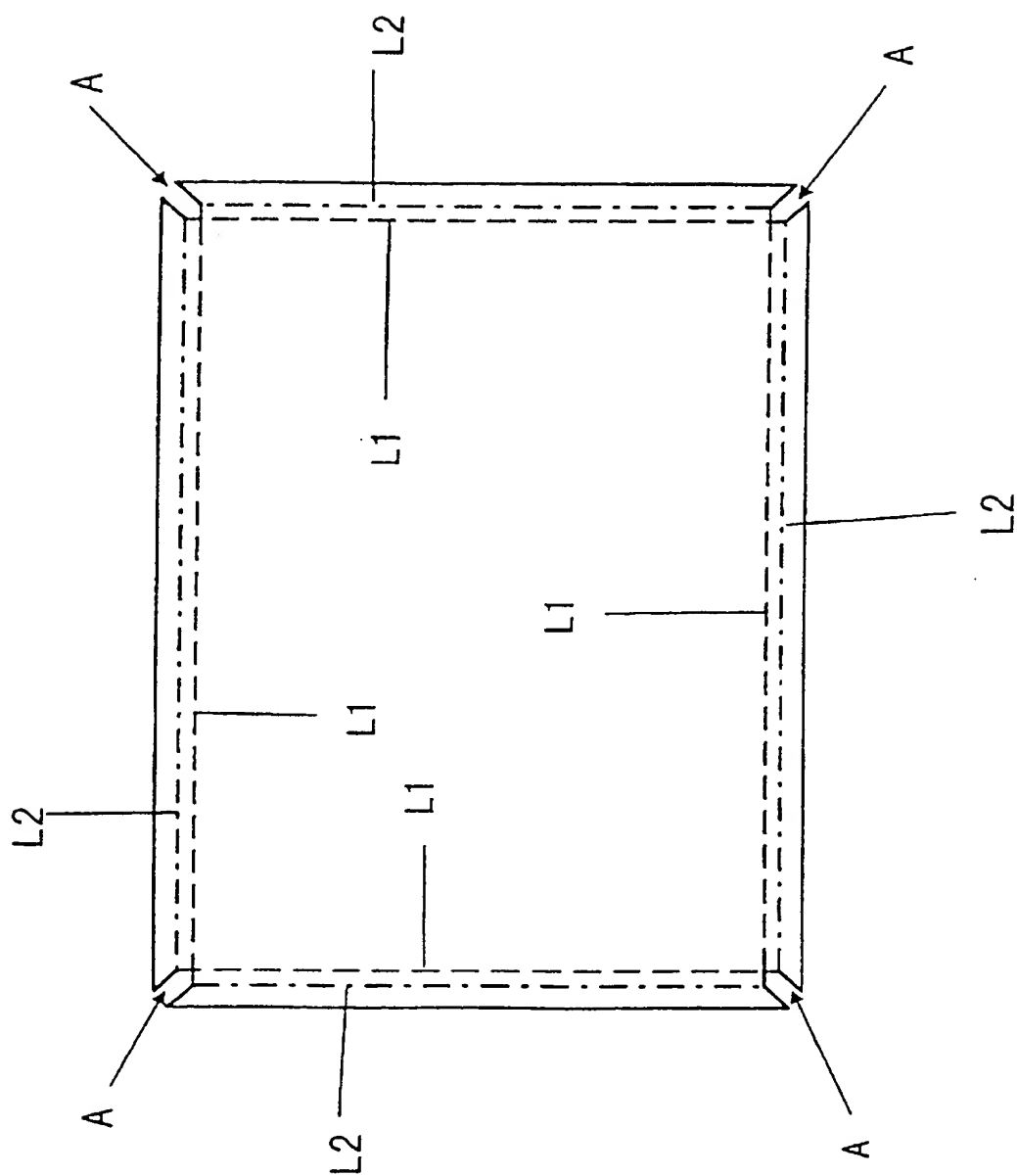
3 / 1 9

FIG. 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

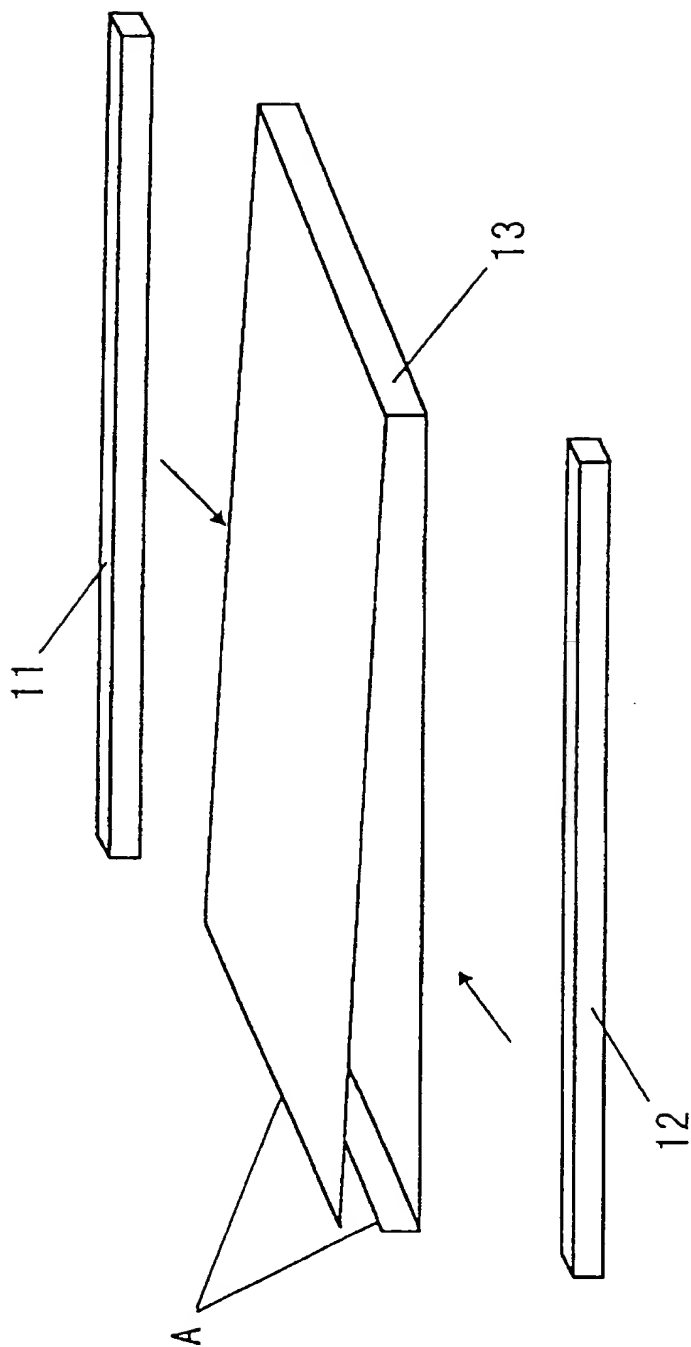
FIG. 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

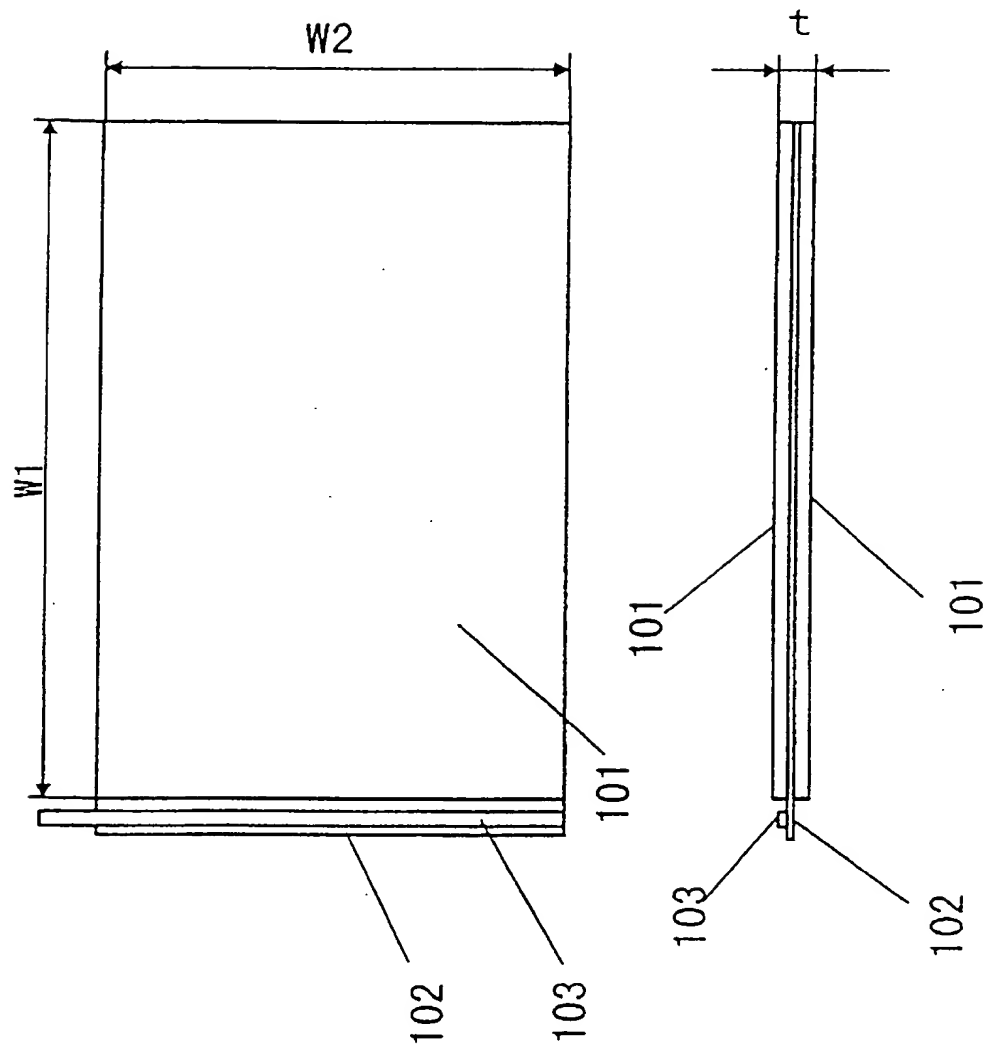
5 / 1 9

FIG. 5



THIS PAGE BLANK (USPTO)

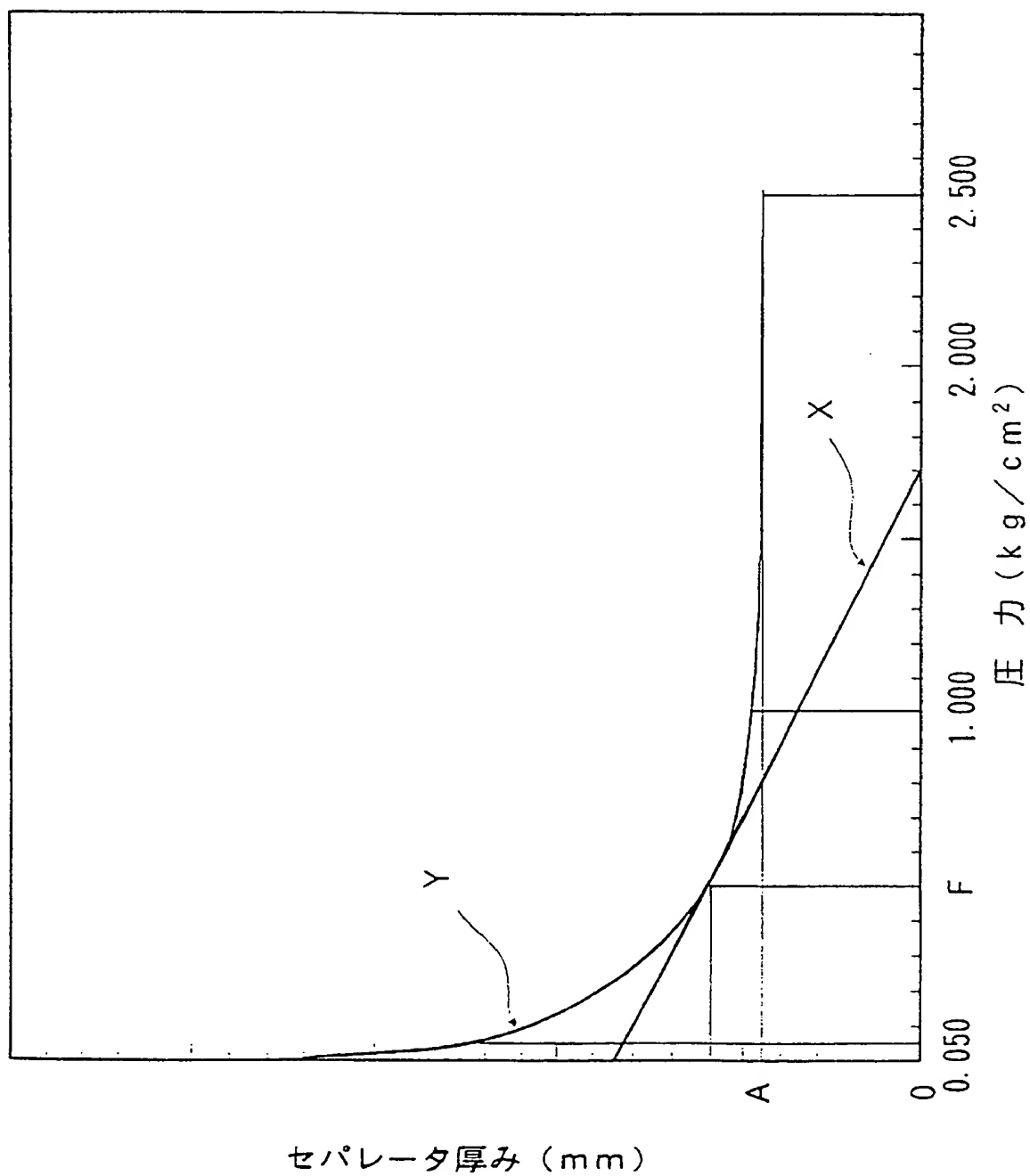
FIG. 6



THIS PAGE BLANK (USPTO)

7 / 19

FIG. 7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

8/19

FIG. 8

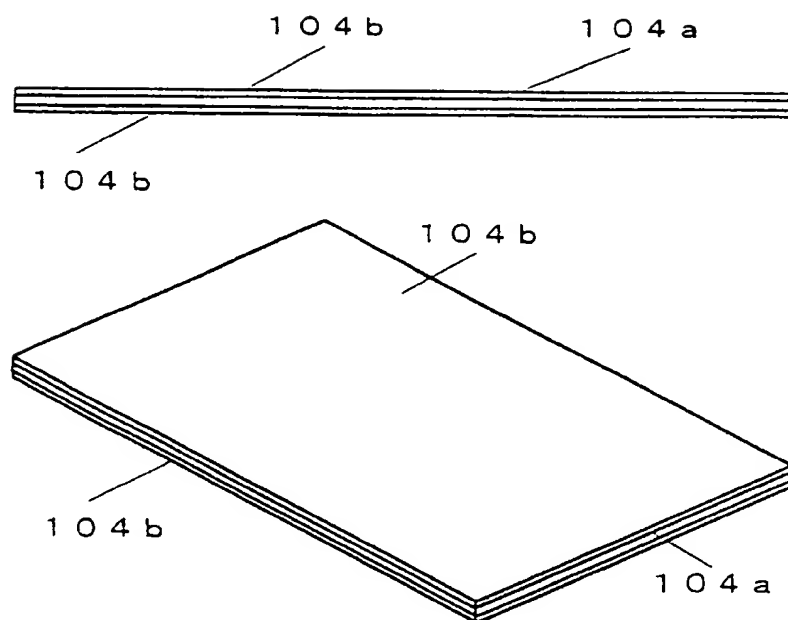
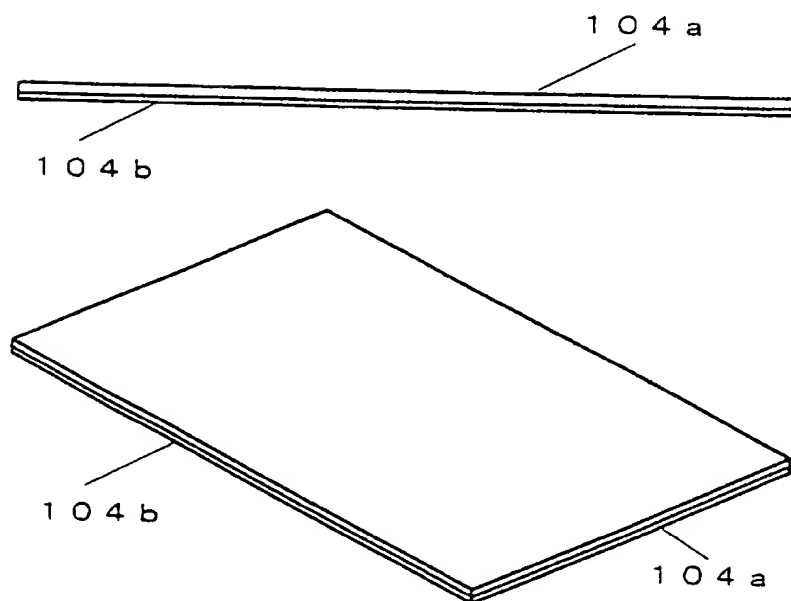
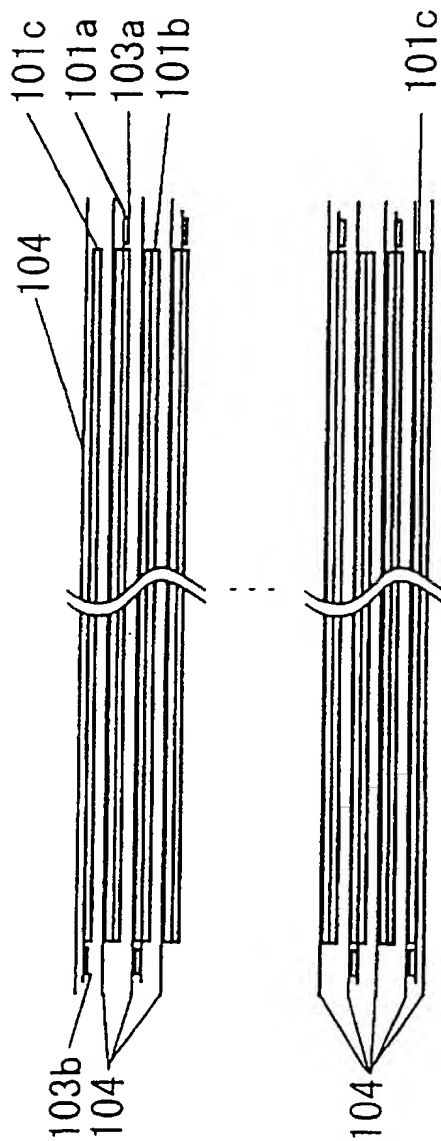


FIG. 9



THIS PAGE BLANK (USPTO)

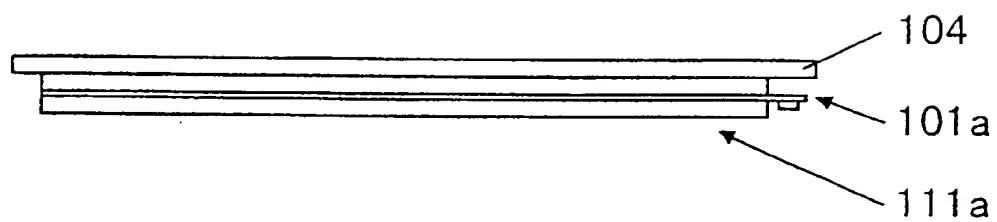
FIG. 10



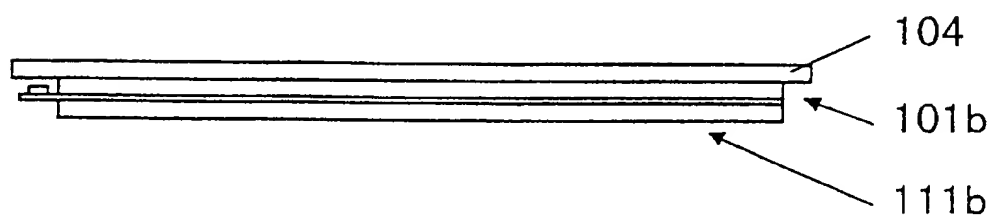
THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/19

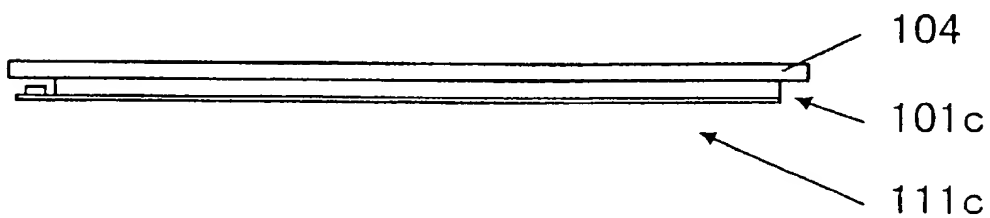
FIG. 11



(a)



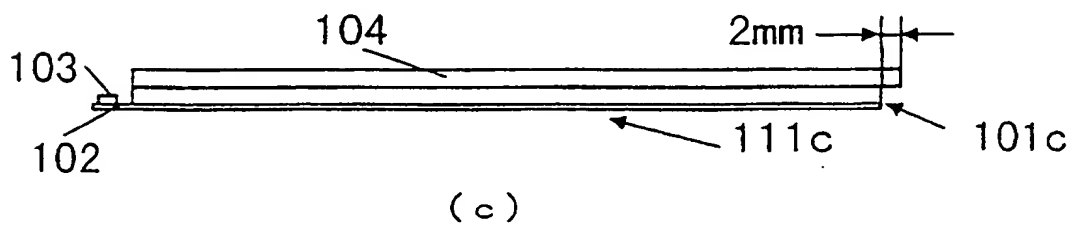
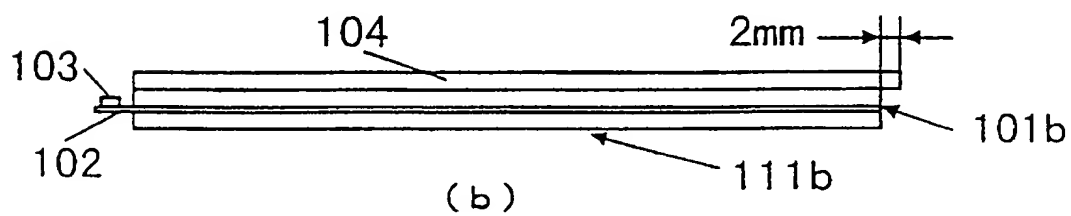
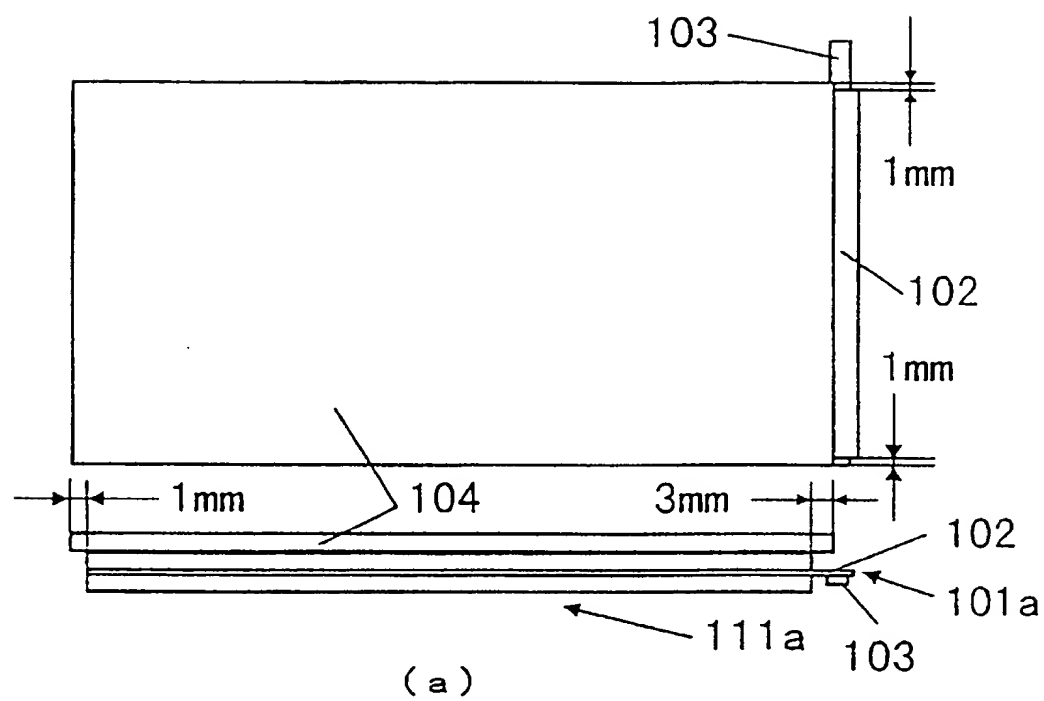
(b)



(c)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

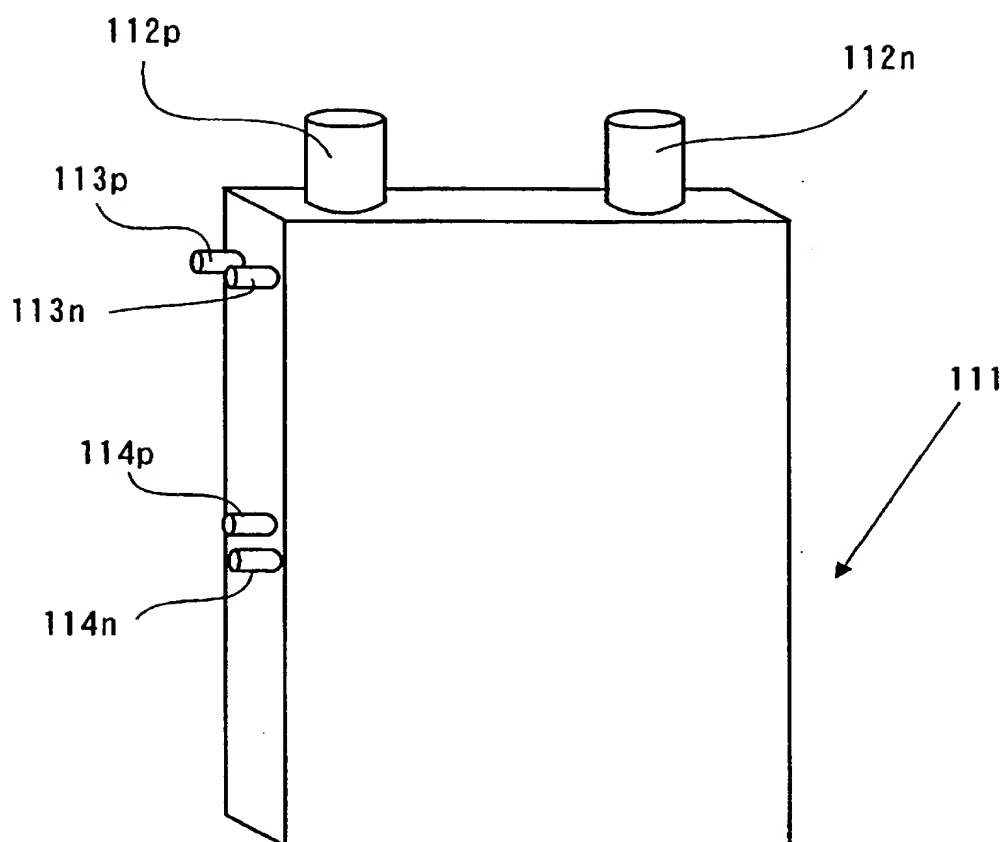
FIG. 12



THIS PAGE BLANK (USPTO)

12 / 19

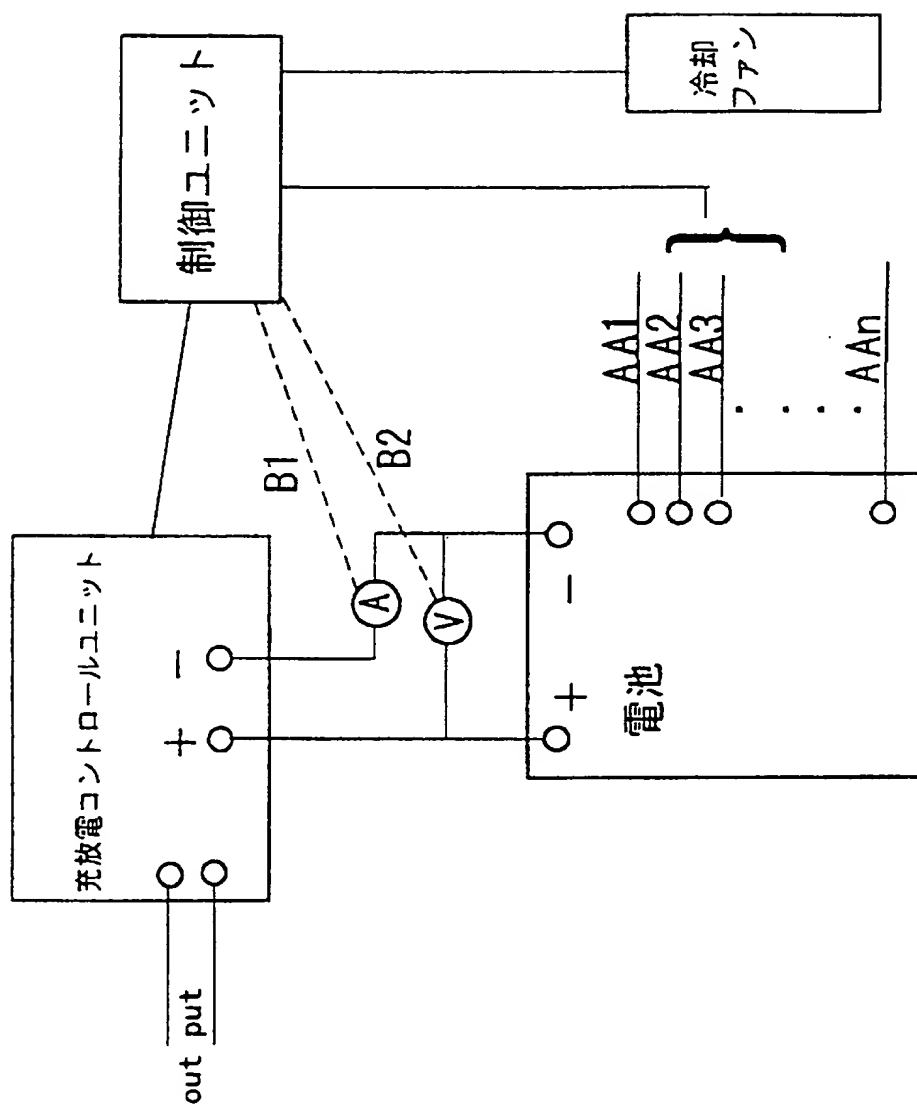
FIG. 13



THIS PAGE BLANK (USPTO)

13/19

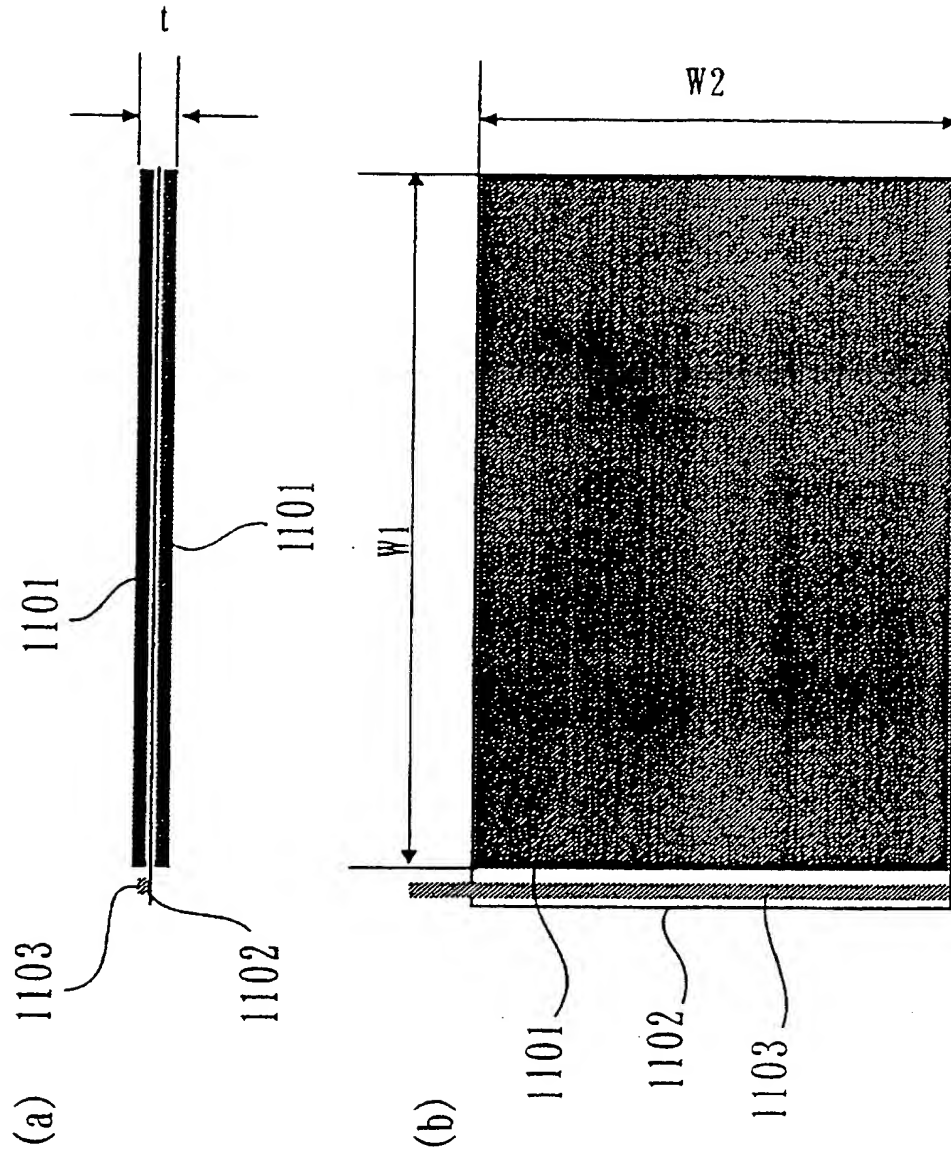
FIG. 14



THIS PAGE BLANK (USPTO)

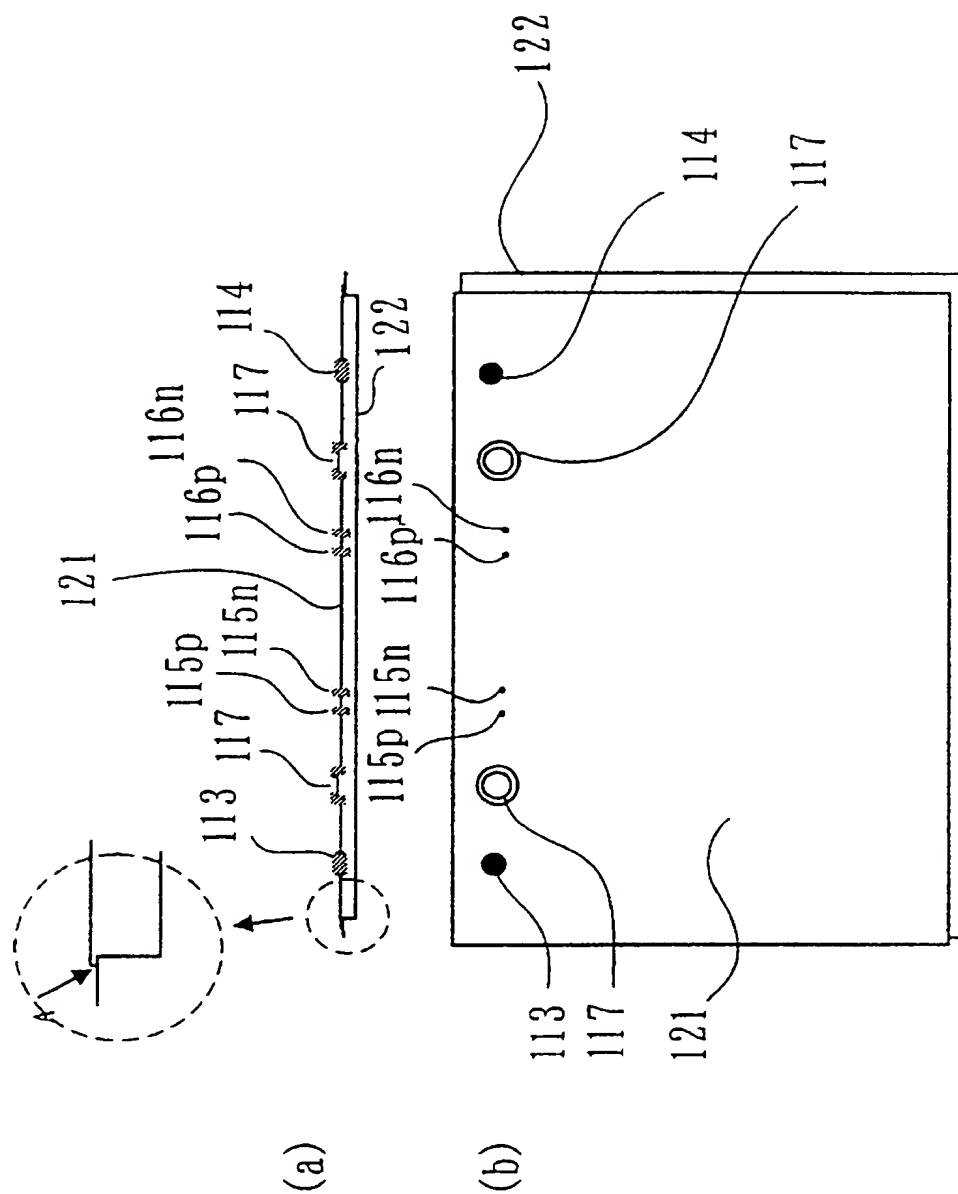
14 / 19

FIG. 15



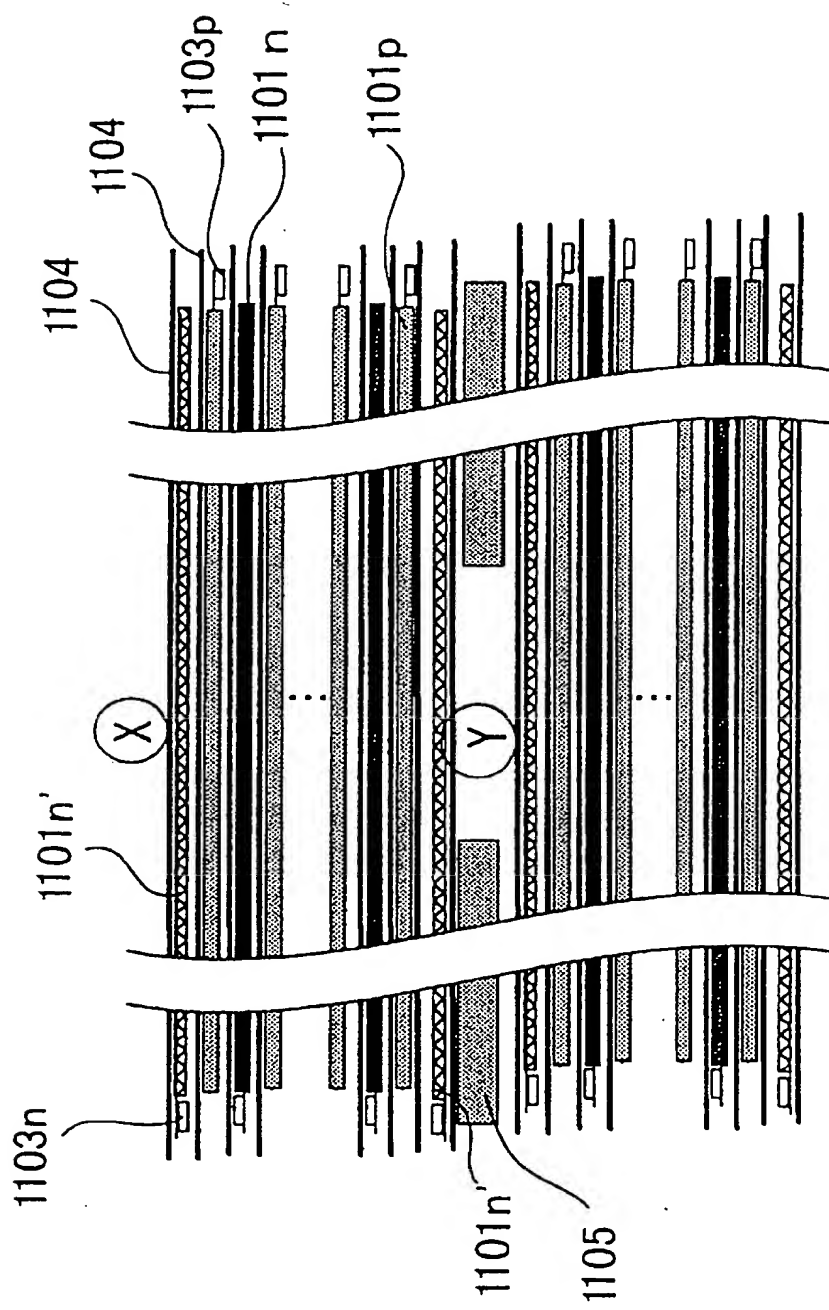
THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 16



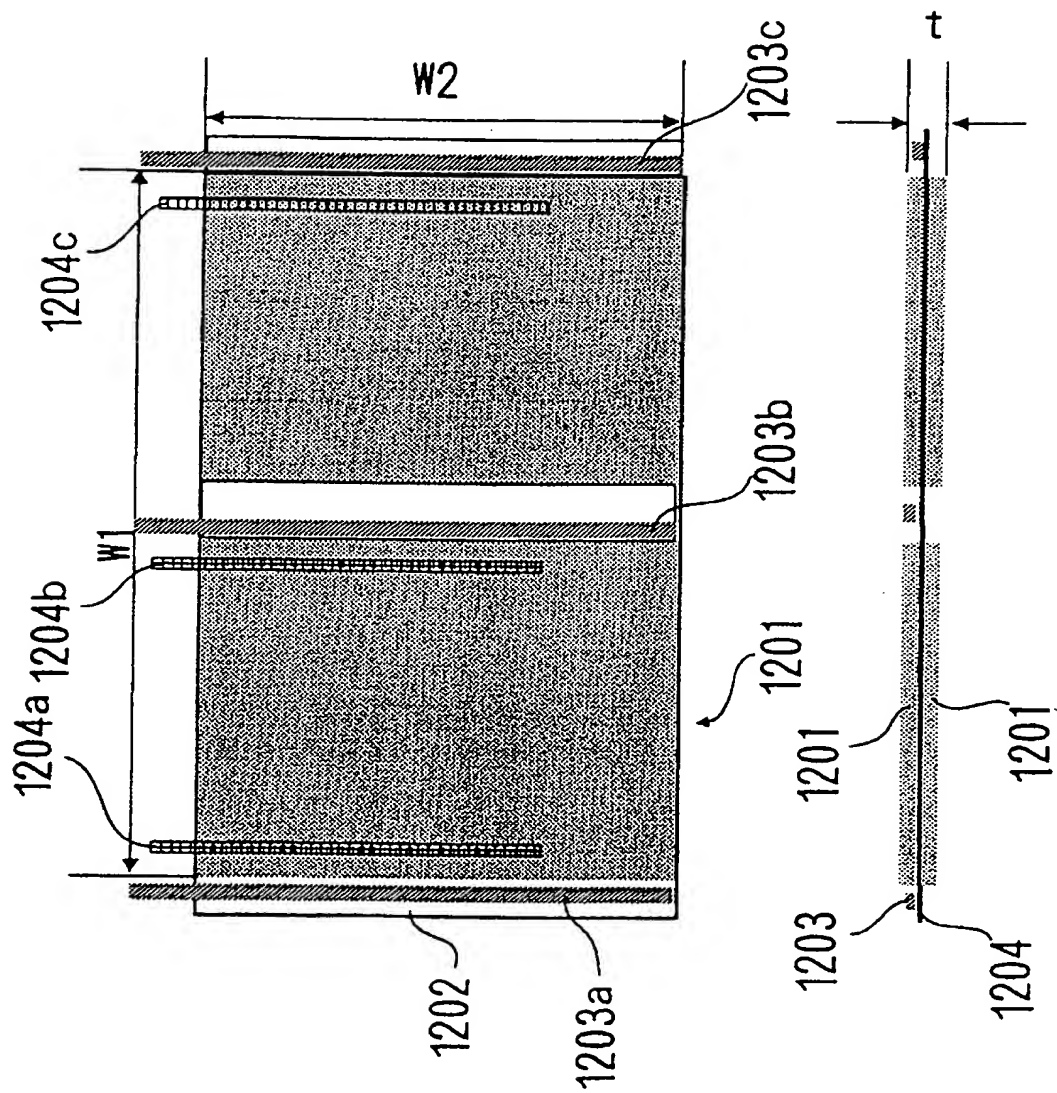
THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 17



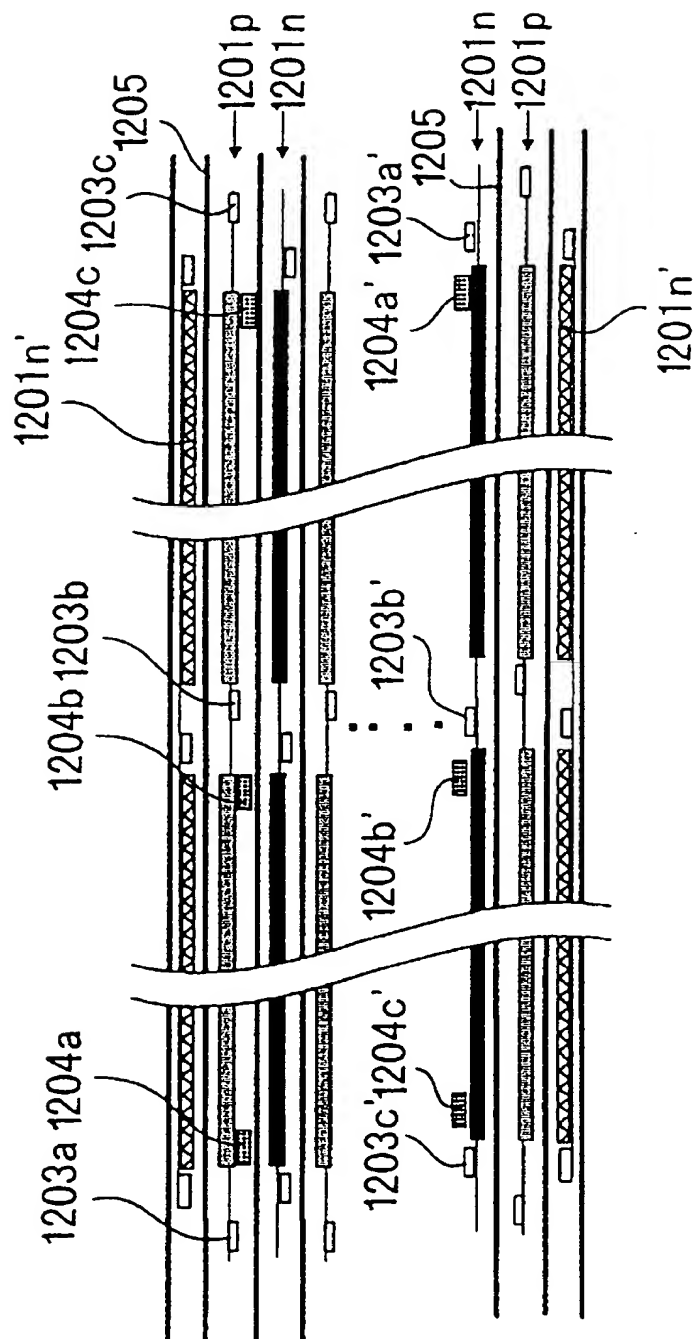
THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 18



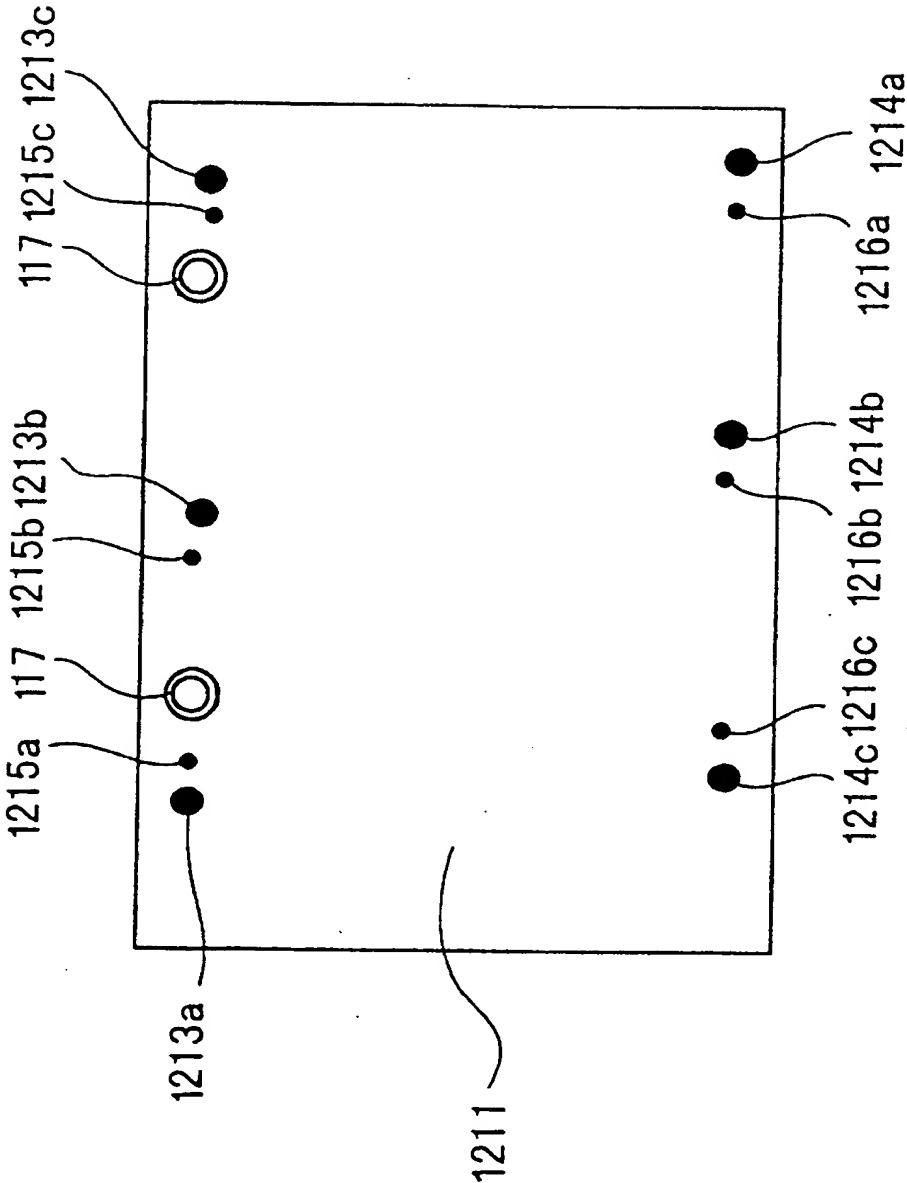
THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 19



THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 20



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/58, H01M2/16, H01M10/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/58, H01M2/16, H01M10/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP, 11-54155, A (Hitachi, Ltd.), 26 February, 1999 (26. 02. 99), Claims 1 to 5 ; Example 4 ; Figs. 3, 4 (Family: none)	1-26
P, A	JP, 10-261440, A (Hitachi, Ltd.), 29 September, 1998 (29. 09. 98), Claims 1 to 10 ; Example 1 (Family: none)	1-26
A	JP, 9-161763, A (Sony Corp.), 20 June, 1997 (20. 06. 97), Example 1 to 4 (Family: none)	1-26
A	JP, 7-134987, A (Ricoh Co., Ltd.), 23 May, 1995 (23. 05. 95), Figs. 3, 4 (Family: none)	1-26
A	JP, 9-17418, A (Sharp Corp.), 17 January, 1997 (17. 01. 97), Claims 1 to 13 & EP, 740356, A1 & US, 5723232, A & US, 5879417, A	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
9 September, 1999 (09. 09. 99)Date of mailing of the international search report
21 September, 1999 (21. 09. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02658

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-295744, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 October, 1994 (21. 10. 94), Claims 1, 2 (Family: none)	3-8
X A	JP, 8-287897, A (W.R. Grace & Co. Connecticut), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Claims 1 to 23 & EP, 201875, A & AU, 8656764, A & BR, 8602159, A & US, 4650730, A & CA, 1266504, A & KR, 9203758, B1	11 12-26
X A	JP, 63-202859, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 August, 1988 (22. 08. 88), Claim 1 (Family: none)	11, 14, 15, 17-19 12, 13, 16, 20-26
X A	JP, 63-202853, A (FDK Corp.), 22 August, 1988 (22. 08. 88), Claims 1 to 4 (Family: none)	11, 14, 15, 17-19 12, 13, 16, 20-26
X	JP, 7-226232, A (Sony Corp.), 22 August, 1995 (22. 08. 95), Claims 1 to 5 ; Examples ; Fig. 2 (Family: none)	11, 27-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/58, H01M2/16, H01M10/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/58, H01M2/16, H01M10/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	JP, 11-54155, A (株式会社日立製作所), 26. 2月. 1999 (26. 02. 99), 請求項1-5, 実施例4, 第3 図、第4図 (ファミリーなし)	1-26
P, A	JP, 10-261440, A (株式会社日立製作所), 29. 9 月. 1998 (29. 09. 98), 請求項1-10, 実施例1 (ファミリーなし)	1-26
A	JP, 9-161763, A (ソニー株式会社), 20. 6月. 1 997 (20. 06. 97), 実施例1-4 (ファミリーなし)	1-26
A	JP, 7-134987, A (株式会社リコー), 23. 5月. 1	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 09. 99

国際調査報告の発送日

21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	995 (23. 05. 95), 第3図, 第4図 (ファミリーなし)	
A	J P, 9-17418, A (シャープ株式会社), 17. 1月. 1997 (17. 01. 97), 請求項1-13 & EP, 740356, A1 & US, 5723232, A & US, 5879417, A	1-26
A	J P, 6-295744, A (旭化成工業株式会社), 21. 10月. 1994 (21. 10. 94), 請求項1, 2 (ファミリーなし)	3-8
X A	J P, 8-287897, A (ダブリュ・アール・グレイス・アンド・カンパニー・コネティカット), 1. 11月. 1996 (01. 11. 96), 請求項1-23 & EP, 201875, A & AU, 8656764, A & BR, 8602159, A & US, 4650730, A & CA, 1266504, A & KR, 9203758, B1	11 12-26
X A	J P, 63-202859, A (松下電器産業株式会社), 22. 8月. 1988 (22. 08. 88), 請求項1 (ファミリーなし)	11, 14, 15, 17-19 12, 13, 16, 20-26
X A	J P, 63-202853, A (富士電気化学株式会社), 22. 8月. 1988 (22. 08. 88), 請求項1-4 (ファミリーなし)	11, 14, 15, 17-19 12, 13, 16, 20-26
X	J P, 7-226232, A (ソニー株式会社), 22. 8月. 1995 (22. 08. 95), 請求項1-5, 実施例, 第2図 (ファミリーなし)	11, 27-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/58, H01M2/16, H01M10/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/58, H01M2/16, H01M10/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP, 11-54155, A (Hitachi, Ltd.), 26 February, 1999 (26. 02. 99), Claims 1 to 5 ; Example 4 ; Figs. 3, 4 (Family: none)	1-26
P, A	JP, 10-261440, A (Hitachi, Ltd.), 29 September, 1998 (29. 09. 98), Claims 1 to 10 ; Example 1 (Family: none)	1-26
A	JP, 9-161763, A (Sony Corp.), 20 June, 1997 (20. 06. 97), Example 1 to 4 (Family: none)	1-26
A	JP, 7-134987, A (Ricoh Co., Ltd.), 23 May, 1995 (23. 05. 95), Figs. 3, 4 (Family: none)	1-26
A	JP, 9-17418, A (Sharp Corp.), 17 January, 1997 (17. 01. 97), Claims 1 to 13 & EP, 740356, A1 & US, 5723232, A & US, 5879417, A	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
9 September, 1999 (09. 09. 99)Date of mailing of the international search report
21 September, 1999 (21. 09. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02658

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-295744, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 October, 1994 (21. 10. 94), Claims 1, 2 (Family: none)	3-8
X A	JP, 8-287897, A (W.R. Grace & Co. Connecticut), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Claims 1 to 23 & EP, 201875, A & AU, 8656764, A & BR, 8602159, A & US, 4650730, A & CA, 1266504, A & KR, 9203758, B1	11 12-26
X A	JP, 63-202859, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 August, 1988 (22. 08. 88), Claim 1 (Family: none)	11, 14, 15, 17-19 12, 13, 16, 20-26
X A	JP, 63-202853, A (FDK Corp.), 22 August, 1988 (22. 08. 88), Claims 1 to 4 (Family: none)	11, 14, 15, 17-19 12, 13, 16, 20-26
X	JP, 7-226232, A (Sony Corp.), 22 August, 1995 (22. 08. 95), Claims 1 to 5 ; Examples ; Fig. 2 (Family: none)	11, 27-30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 11 AUG 2000

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P 9 9 - 2 7	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 9 9 / 0 2 6 5 8	国際出願日 (日.月.年) 2 0 . 0 5 . 9 9	優先日 (日.月.年) 2 0 . 0 5 . 9 8
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. H 0 1 M 1 0 / 4 0 , H 0 1 M 4 / 0 2 , H 0 1 M 4 / 5 8 , H 0 1 M 2 / 1 6 , H 0 1 M 1 0 / 4 2		
出願人 (氏名又は名称) 大阪瓦斯株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 2 5 . 1 0 . 9 9	国際予備審査報告を作成した日 2 5 . 0 7 . 0 0	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 斉	4 X 9 1 5 1
電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 30	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1 - 30	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 - 30	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上であり、厚さ12mm未満の扁平形状である非水系二次電池、 2.5 kg/cm^2 の圧力をセパレータの厚み方向に作用させたとき、セパレータの厚みAが0.02mm以上0.15mm以下であり、且つ、空隙率が40%以上であり、圧力 (kg/cm^2) をセパレータの厚み方向に作用させたときの圧力 (kg/cm^2) に対するセパレータの厚みの変化率の絶対値をB ($\text{mm/(kg/cm}^2)$) としたとき、 $B/A=1$ となる圧力Fが、 0.05 kg/cm^2 以上 1 kg/cm^2 以下であるセパレータを備えた非水系二次電池、電池の異なる複数箇所の動作特性の測定を行ない、その測定結果に応じて、電池の動作制御を行うようにする二次電池の動作制御方法及び電池内部の動作特性を検知するために電池の異なる箇所から電池容器外に延びた動作特性測定用端子とを備えた蓄電システム用二次電池は、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも開示されておらず、また当該技術分野の専門家にとっても自明のものとは認められない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09760988

5060
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P99-27	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/02658	International filing date (day/month/year) 20 May 1999 (20.05.99)	Priority date (day/month/year) 20 May 1998 (20.05.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 10/40, 4/02, 4/58, 2/16, 10/42		
Applicant OSAKA GAS COMPANY LIMITED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 25 October 1999 (25.10.99)	Date of completion of this report 25 July 2000 (25.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT INITIAL PROCESSING

JAN - 9 2001

RECEIVED

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/02658

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/02658

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-30	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

None of the documents listed in the ISR disclose: (1) a non-aqueous secondary cell having an energy capacity of 30 W-h or more, a volume energy density of 180 W-h or more, a thickness of less than 12 mm, and a flat shape; (2) a non-aqueous secondary cell provided with a separator for which the separator thickness A lies between 0.02 and 0.15 mm when a pressure of 2.5 kg/cm² is applied in the thickness direction of the separator and the pressure F for which $B/A = 1$ lies between 0.05 and 1 kg/cm², where B (mm/(kg/cm²)) is the absolute value of the rate of change of the separator thickness in response to a pressure (kg/cm²) when the gap rate is 40% or higher and the pressure (kg/cm²) is applied in the thickness direction of the separator; and (3) a secondary cell for an accumulator system provided with (a) a secondary cell operation control method that measures the operating characteristic at a plurality of different locations on the cell and controls the operation of the cell based on the measurement results and (b) operating characteristic measuring terminals that extend from different locations of the cell to the outside of the cell container for detecting the operating characteristics inside the cell. Nor is it found that such cells would have been obvious to one skilled in the art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

25 November 1999 (25.11.99)

International application No.:

PCT/JP99/02658

Applicant's or agent's file reference:

P99-27

International filing date:

20 May 1999 (20.05.99)

Priority date:

20 May 1998 (20.05.98)

Applicant:

YATA, Shizukuni et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

25 October 1999 (25.10.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum)

P99-27

Box No. I TITLE OF INVENTION

NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND ITS CONTROL METHOD

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : OSAKA GAS COMPANY LIMITED

Address : 1-2, Hiranomachi 4-chome, Chuo-ku,
Osaka-shi, Osaka 541-0046, Japan

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☒ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : YATA Shizukuni

Address : c/o KANSAI RESEARCH INSTITUTE,
1-2, Hiranomachi 4-chome, Chuo-ku,
Osaka-shi, Osaka 541-0046, Japan

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☒ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent

☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Name : SAEGUSA Eiji Registration Number : 6521

Address : Kitahama TNK Building, 1-7-1, Doshomachi,
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0045, Japan

Telephone No.

06-6203-0941

Facsimile No.

06-6222-1068

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
<p>Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i></p> <p>Name : KIKUTA Haruo</p> <p>Address : c/o OSAKA GAS COMPANY LIMITED, 1-2, Hiranomachi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0046, Japan</p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i></p>
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
<p>This person is applicant for the purposes of:</p> <p><input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i></p> <p>Name : KINOSHITA Hajime</p> <p>Address : c/o KANSAI RESEARCH INSTITUTE, 1-2, Hiranomachi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0046, Japan</p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i></p>
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
<p>This person is applicant for the purposes of:</p> <p><input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i></p> <p>Name : TAJIRI Hiroyuki</p> <p>Address : c/o OSAKA GAS COMPANY LIMITED, 1-2, Hiranomachi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0046, Japan</p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i></p>
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
<p>This person is applicant for the purposes of:</p> <p><input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i></p> <p>Name : KATO Shiro</p> <p>Address : c/o KANSAI RESEARCH INSTITUTE, 1-2, Hiranomachi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0046, Japan</p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i></p>
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
<p>This person is applicant for the purposes of:</p> <p><input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p><input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.</p>	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☒ **AP** ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ **EA** Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP** European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ **OA** OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia | <input checked="" type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados | <input checked="" type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input checked="" type="checkbox"/> PL Poland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input checked="" type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatia | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hungary | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN India | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Iceland | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☒ **AE** United Arab Emirates
- ☒ **ZA** South Africa
- ☐

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Supplemental Box *If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

1. If, in any of the Boxes, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No. ..." (indicate the number of the Box) and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:

- (i) if more than two persons are involved as applicants and/or inventors and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;
- (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
- (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
- (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
- (v) if, in Box No. V, the name of any State (or OAPI) is accompanied by the indication "patent of addition," or "certificate of addition," or if, in Box No. V, the name of the United States of America is accompanied by an indication "continuation" or "continuation-in-part": in such case, write "Continuation of Box No. V" and the name of each State involved (or OAPI), and after the name of each such State (or OAPI), the number of the parent title or parent application and the date of grant of the parent title or filing of the parent application;
- (vi) if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI;
- (vii) if, in Box No. VI, the earlier application is an ARIPO application: in such case, write "Continuation of Box No. VI", specify the number of the item corresponding to that earlier application and indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed.

2. If, with regard to the precautionary designation statement contained in Box No. V, the applicant wishes to exclude any State(s) from the scope of that statement: in such case, write "Designation(s) excluded from precautionary designation statement" and indicate the name or two-letter code of each State so excluded.

3. If the applicant claims, in respect of any designated Office, the benefits of provisions of the national law concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty: in such case, write "Statement concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" and furnish that statement below.

CONTINUATION OF BOX NO. IV

Name : KAKEHI Hiromichi Registration Number : 7651

The same address as box IV

Name : TACHI Yasumitsu Registration Number : 9410

The same address as box IV

CONTINUATION OF BOX No. VI

- (4) Country : Japan
Filing date of earlier application : 25.12.1998(25 December, 1998)
Number of earlier application : Patent Application No.1998-369936
- (5) Country : Japan
Filing date of earlier application : 25.12.1998(25 December, 1998)
Number of earlier application : Patent Application No.1998-369969
- (6) Country : Japan
Filing date of earlier application : 25.12.1998(25 December, 1998)
Number of earlier application : Patent Application No.1998-369986
- (7) Country : Japan
Filing date of earlier application : 28.12.1998(28 December, 1998)
Number of earlier application : Patent Application No.1998-373667
- (8) Country : Japan
Filing date of earlier application : 11.03.1999(11 March, 1999)
Number of earlier application : Patent Application No.1999-65072

THIS PAGE RI ANK (ISPTO)

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 20.05.1998 (20 May, 1998)	Patent Application No.1998-138347	Japan		
item (2) 12.06.1998 (12 June, 1998)	Patent Application No.1998-165373	Japan		
item (3) 25.12.1998 (25 December, 1998)	Patent Application No. 1998-369928	Japan		
<input type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s):				
<i>* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.</i>				
Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY				
Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):		Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority): Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)		
ISA / JP				
Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING				
This international application contains the following number of sheets: request : 5 description (excluding sequence listing part) : 60 claims : 4 abstract : 1 drawings : 19 sequence listing part of description : Total number of sheets : 89		This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input type="checkbox"/> other (specify):		
Figure of the drawings which should accompany the abstract: FIG. 1		Language of filing of the international application: Japanese		
Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT				
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).				
SAEGUSA Eiji		KAKEHI Hiromichi		TACHI Yasumitsu
Seal		Seal		Seal

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

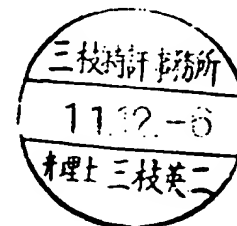
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

SAEGUSA, Eiji
Kitahama TNK Building
1-7-1, Doshomachi
Chuo-ku
Osaka-shi
Osaka 541-0045
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 25 November 1999 (25.11.99)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference P99-27			
International application No. PCT/JP99/02658	International filing date (day/month/year) 20 May 1999 (20.05.99)	Priority date (day/month/year) 20 May 1998 (20.05.98)	
Applicant OSAKA GAS COMPANY LIMITED et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,EP,IL,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AL,AP,BA,BB,BG,BR,CA,CU,CZ,EA,EE,GD,GE,HR,HU,ID,IN,IS,LC,LK,LR,LT,LV,MG,MK,MN,
MX,NO,NZ,OA,PL,RO,RU,SG,SI,SK,SL,TR,TT,UA,UZ,VN,YU,ZA

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
25 November 1999 (25.11.99) under No. WO 99/60652

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)